

Proyecto de Final de Grado

**Cambios microestructurales y daño inducido mediante pulsos
láser en cerámicas técnicas**



Directores del proyecto | Emilio Jiménez Piqué y Erica Roitero

Departamento | Ciencia e Ingeniería de los Materiales

Proyectista | Adrián Bouzo Rodríguez

Fecha | Mayo 2016

Resumen

Este Proyecto de Final de Grado se basa en el estudio de los cambios microestructurales y el daño inducido en cerámicas técnicas por pulsos láser. Concretamente, se focaliza el estudio en la zircona utilizada como una biocerámica en implantes dentales.

La zircona es una biocerámica ampliamente estudiada y de excelentes propiedades mecánicas. Generalmente es utilizada para aplicaciones dentales en su forma estabilizada mediante óxidos. Por ello, en esta investigación se utilizará la zircona dopada con itria Y_2O_3 , en su forma molar 3Y-TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals), siendo un 3% molar la cantidad de óxido estabilizante. Este estabilizante proporciona a la zircona una gran tenacidad y resistencia al desgaste. La forma 3Y-TZP está siendo utilizada de manera muy habitual en la actualidad, ya sea para la conformación de coronas o puentes, ambas partes de un implante dental. Esto es en parte porque la zircona posee un tono muy similar al del diente humano. Por todo ello, se preparan una serie de muestras en forma de disco para sus posteriores ensayos.

Con el fin de modificar la topografía para promover la adhesión de las células bucales y observar cambios microestructurales, se mecanizan muestras 3Y-TZP mediante el uso de pulsos láser con un ancho de pulso en el orden de los nanosegundos. El láser utilizado irradia energía en el espectro UV, con anchos de pulso del orden de nanómetros, utilizando un cristal sólido YLF (*Yttrium Lithium-Fluorite*) como fuente de radiación. Éste permite el control de dos parámetros mediante un software controlado por PC, que son la Frecuencia de Pulsos [Hz] y la Intensidad de corriente [A]. Además de estos dos parámetros, se varía también el tiempo de exposición de la muestra al haz láser, que junto con la frecuencia de los pulsos, permiten el control del número de pulsos incidentes sobre la muestra.

En ese camino, se analizan los cambios microestructurales inducidos por el tratamiento láser, analizando el diámetro y la profundidad de los cráteres creados en la superficie en función de los parámetros utilizados, con la ayuda de diversas técnicas de caracterización ópticas. Además, se establece una curva de ablación para determinar cuál es la potencia por pulso mínima necesaria para remover material de la superficie y así establecer un umbral de fluencia.

Contenido Índice

Resumen.....	2
Contenido Índice	3
GLOSARIO	6
INTRODUCCIÓN	7
I. Material de estudio	7
1.1. Circona y sus propiedades	7
1.2. Cerámicas basadas en circona	8
1.2.1. Estructuras cristalinas ZrO_2	8
1.2.2. Transformación martensítica $t \rightarrow m$	9
1.2.3. Óxidos estabilizantes y mecanismo de aumento de tenacidad	9
1.2.4. Óxidos estabilizantes y estructuras cristalinas	11
1.2.5. Degradación hidrotérmica o “Low Thermal Degradation” (LTD)	12
1.3. Y-TZP (Yttria-Stabilized Zirconia)	13
1.4. Y-TZP como biomaterial	16
1.4.1. Prótesis dentales	17
II. Objetivos del proyecto	23
III. Láser	24
2.1 Introducción	24
2.2 Principio DPSS	24
2.3 Interacción Láser-Material	25
2.3.1. Propagación de la luz en materiales	26
2.3.2. Transmisión de calor	28
2.3.4. Procesos de activación térmica	28
2.3.5. Fusión de la superficie	29
2.3.6. Ablación	29
2.4 Explorer One 349 nm	32
2.4.1 Frecuencia de pulsos	33
2.4.2 Intensidad de corriente	34
2.4.3 Hipótesis número de pulsos.....	35
2.5 Montaje experimental	36
2.5.1. Montaje Óptico	36

2.5.2. Montaje Mecánico	37
IV. Parámetros experimentales	37
4.1. Diseño experimental.....	37
4.2. Parámetros de ensayo	38
4.2.1. Intensidad de corriente.....	38
4.2.2. Número de Pulsos – Frecuencia de pulsos	38
4.3. Patrón de ensayo.....	38
V. Técnicas experimentales	40
5.1. Técnicas de caracterización ópticas	40
5.1.1. Microscopio Óptico.....	40
5.1.2. Microscopio Confocal	41
5.1.3. Interferómetro	42
5.1.4. SEM-EDX	44
MÉTODOS EXPERIMENTALES	46
I. Preparación de muestras	46
1.1. Compactación de polvos	46
1.2. Sinterizado	47
1.3. Medida de densidad	49
1.5. Preparación de la superficie para el tratamiento láser	50
1.5.1. Desbaste	50
1.5.2. Pulido.....	51
1.6. Muestras de sección transversal	52
II. Ensayos con pulsos láser	54
1. Intensidad de corriente.....	54
2. Número de pulsos – Frecuencia de pulsos.....	56
RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	57
I. Cráteres: Diámetros y Profundidades	57
1. Ensayos Intensidad de Corriente	57
2. Ensayos Número de pulsos – Frecuencia de pulsos	61
II. Curvas de Ablación	65
1. Bloque 1: Variación de Intensidad de Corriente.....	66
1.1. Bloque 1 (a)	66
1.2. Bloque 1 (b) – Bloque (c)	68
III. Sesión SEM/EDX	72

COSTE ECONÓMICO E IMPACTO AMBIENTAL.....	79
I. Coste económico.....	79
2. Costes de la realización de ensayos y análisis	79
4. Costes totales.....	80
II. Impacto ambiental	81
CONCLUSIONES	82
AGRADECIMIENTOS.....	83
BIBLIOGRAFÍA Y WEBGRAFÍA	84

GLOSARIO

LSCM: Laser Scanning Confocal Microscopy (*Microscopía de Barrido Láser Confocal*)

SEM: Scanning Electron Microscopy (*Microscopía Electrónica de Barrido*)

EDX: Energy Dispersion X-Ray (*Dispersión de energía con Rayos-X*)

3Y-TZP: 3 % molar Yttria Tetragonal Zirconia Polycrystals (*Circona Tetragonal Policristalina estabilizada con un 3 % molar de itria*)

INTRODUCCIÓN

I. Material de estudio

1.1. Circona y sus propiedades

El óxido de circonio o circona (ZrO_2) es una cerámica técnica ampliamente estudiada a lo largo de las últimas décadas desde su descubrimiento en el año 1789 por el químico alemán Martin Heinrich Klaproth, y se caracteriza por sus buenas propiedades intrínsecas, entre las que destacan: dureza, módulo elástico, estabilidad química, bajo coeficiente de fricción, resistencia al desgaste, conductividad iónica, elevada tenacidad a fractura y baja conductividad térmica. Dichas propiedades hacen que esta material se encuentre en diversas aplicaciones tecnológicas y de alto valor añadido, tales como sensores, células de combustible, materiales refractarios (álabes de turbina), aplicaciones estructurales, y en los últimos años, como biomaterial.

En la *Tabla 1* se recogen las principales propiedades de la circona. [1]

Tabla 1: Propiedades principales de la circona (ZrO_2). (Extraído de [1])

Propiedades ZrO_2	Valor teórico	Unidad
Densidad	6,15	Mg / m ³
Módulo de Young	200	MPa
Límite Elástico	711	MPa
Tenacidad a fractura K_{IC}	8	MPa·m ^{1/2}
Dureza Vickers	15,750	GPa
Temperatura de Fusión	2973	K
Conductividad térmica	2,7	W/m·K

De todas sus propiedades, es destacable su elevada temperatura de fusión, siendo de 2974 K. Dicha propiedad hacen de este material muy recomendable para aplicaciones como herramientas de corte o recubrimientos refractarios.

1.2. Cerámicas basadas en circona

1.2.1. Estructuras cristalinas ZrO_2

La circona presenta el fenómeno de la alotropía, lo que quiere decir que químicamente tiene la misma composición, pero el ordenamiento de los átomos es diferente. Por eso, adopta diferentes formas cristalográficas dependientes de la temperatura y de la presión.

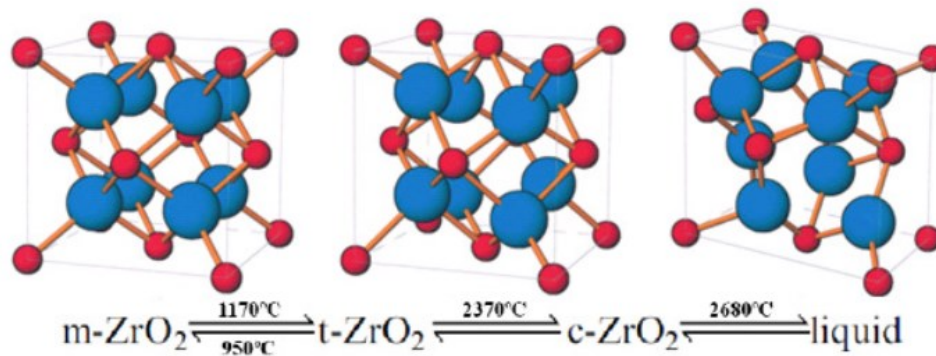


Figura 1: Formas cristalográficas del óxido de zirconio y sus temperaturas de transición a presión atmosférica.

En la *Figura 1* se observan las diferentes formas cristalográficas de la circona y las diferentes temperaturas de transición entre éstas

La circona pura presenta una estructura **monoclínica (m)** a temperatura ambiente (25 °C). El material mantiene este orden cristalográfico hasta llegar a una temperatura de 1170 °C, cuando pasa a una estructura **tetragonal (t)**. El material mantiene dicho orden hasta llegar a una temperatura de 2370°C, cercana pero aún inferior a la temperatura de fusión, cuando pasa a ordenarse de manera **cúbica simple (c)**. Finalmente, la estructura cúbica simple se mantiene a partir de esos 2370 °C hasta llegar al punto de fusión del material (2680 °C) donde este pasa a estar en estado líquido. Cabe decir que dichas transformaciones de fase son reversibles, y que las tres transformaciones pueden revertirse durante el enfriamiento del material desde una temperatura superior a la de transición a fase cúbica simple.

La transformación de fase tetragonal a fase monoclínica es **martensítica**, ya que se caracteriza por ser atérmica y no difusiva.

1.2.2. Transformación martensítica $t \rightarrow m$

La transformación martensítica $t \rightarrow m$ suele ocurrir durante el proceso de sinterizado de una pieza en verde de ZrO_2 , tanto en la etapa de calentamiento como en la de enfriamiento. Dicha transformación suele ir acompañada de una expansión de volumen de aproximadamente el 4% del volumen total [2], [3].

En consecuencia, durante la etapa de enfriamiento en un proceso de sinterizado, las grandes tensiones internas generadas en el material pueden dar lugar a microagrietamiento, haciendo el material inservible para un uso funcional o estructural. Debido a este problema, las fases tetragonal y monoclinica de la circona pura no son muy utilizadas en el ámbito industrial.

Para preservar la integridad de las piezas durante la etapa de enfriamiento, se utilizan **óxidos estabilizantes** como elementos dopantes de la circona pura.

1.2.3. Óxidos estabilizantes y mecanismo de aumento de tenacidad

El principio de estabilización de la circona se basa en la aleación con otros óxidos que contienen iones heterovalentes por valencia más débil que la del zirconio, con el fin de crear vacantes en la subred aniónica por balance de carga.

Un ejemplo de esto, que se comentará detalladamente más adelante, es la *Figura 2*, donde observamos la solubilidad de los iones de itria en la matriz de circona.

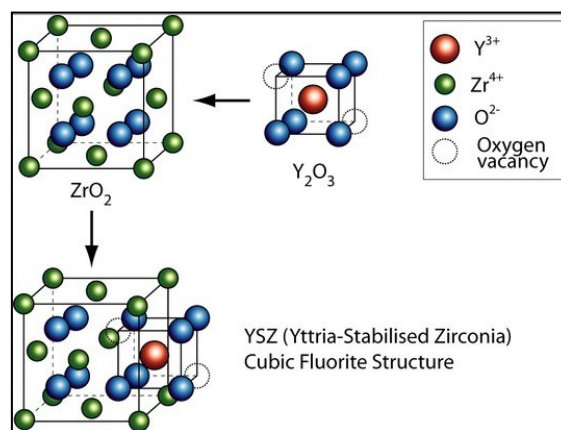


Figura 2: Solubilidad de la itria en circona [3]

Cuando el óxido dopante presenta cationes de talla pequeña (Ca^{2+} p.e.), los cationes forman una solución sólida intersticial, mientras que los cationes con un parámetro de red más elevado (Y^{3+} p.e.), forman soluciones sustitucionales.

La formación de estas soluciones sólidas impacta sobre la estequiometría del óxido, ya que, el incremento de vacantes aniónicas produce una deformación de la red cristalina.

Los óxidos de calcio (CaO), magnesio (MgO), itria (Y_2O_3) y cerio (CeO_2) son los más comúnmente utilizados como elementos dopantes de la zircona pura. [3],[4] Estos permiten la retención y estabilización de la fase tetragonal a temperatura ambiente. La fase retenida o estabilizada tetragonal a temperatura ambiente suele contener granos metaestables tetragonales, por lo que un estímulo en forma de tensión o energía podría dar lugar a un cambio de fase de dichos granos a monoclinica.

Durante la propagación de una fisura, los granos con una estructura cristalina tetragonal metaestable sufren una transformación a monoclinica estable debido a la tensión a la que se ven sometidos. Dicha transformación produce una expansión de volumen, la cual induce en un campo compresivo alrededor de la grieta. Todos los campos compresivos creados a partir de la transformación de los granos metaestables tetragonales a monoclinicos se superponen, dificultando así la propagación de la grieta. El trabajo adicional requerido para propagar la grieta a través de la matriz de material puede llevar a aumentos de tenacidad y resistencia al choque térmico. Es esta dificultad de propagación la que supone un aumento de tenacidad en el material, y en consecuencia se le denomina **mecanismo de aumento de tenacidad**.

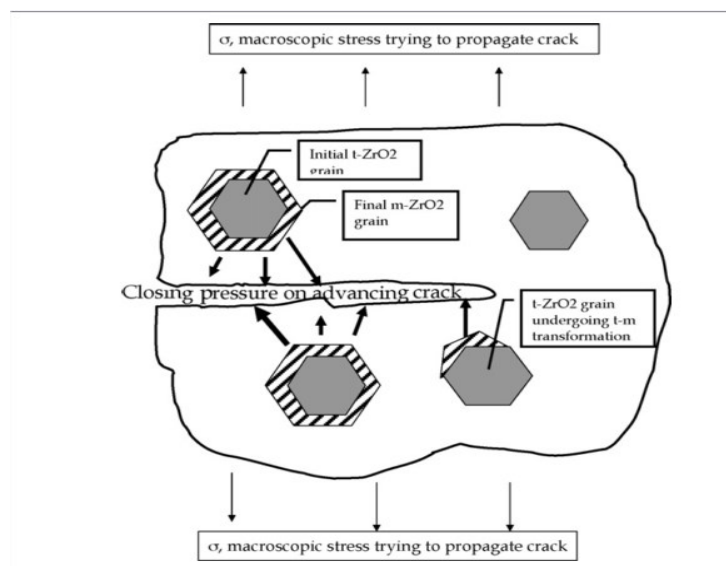


Figura 3: Mecanismo de aumento de tenacidad (Extraído de [4]). La grieta ve dificultado su avance debido a los campos compresivos creados por la expansión de volumen implícita en la transformación t-m.

En la *Figura 3* se puede apreciar el funcionamiento del mecanismo de aumento de tenacidad anteriormente explicado. Podría decirse que esta es una característica intrínseca de la zircona dopada con óxidos estabilizantes.

Cuanto más granos t-metaestables rodeen a la grieta, mayor será el campo compresivo en torno a esta y, en consecuencia, mayor será el aumento de la tenacidad del material. [3], [4].

Es importante subrayar el hecho de que la transformación es dependiente del tamaño de grano del material; partículas más finas se transformarían a una temperatura más baja que partículas más gruesas.

1.2.4. Óxidos estabilizantes y estructuras cristalinas

Volviendo a la influencia de los óxidos estabilizantes en cerámicas basadas en circona, dependiendo del material y la concentración que rodee a los granos presentes en la matriz de circona que sean susceptibles de la transformación martensítica $t \rightarrow m$, se podrá estabilizar la circona en las siguientes formas [2], [5], [7]:

- “Fully Stabilized Zircona” (FSZ) o Circona Totalmente Estabilizada: La circona se encuentra en fase cúbica simple. Es la forma mayormente utilizada en sensores y celdas electrolíticas de combustible. Se obtiene con una gran concentración de elemento aleante (p.e, más del 8% molar de Y_2O_3).
- “Partially Stabilized Zircona” (PSZ) o Circona Parcialmente Estabilizada: Consiste en una estructura donde nanopartículas tetragonales o monoclinicas han precipitado en una matriz cúbica. Suele conseguirse con la utilización de la Magnesia (MgO) como elemento estabilizante.
- “Tetragona Zircona Polycrystal” (TZP) o Zircona Tetragonal Policristalina: Consiste en una estructura cristalina donde la fase tetragonal es mayoritaria. Dicha estructura se asume con una pequeña concentración de estabilizante y con un tamaño de grano muy fino.

A diferencia de la segunda microestructura, que se basa en un material bifase, la Zircona Tetragonal Policristalina está constituida por una única fase.

1.2.5. Degradación hidrotérmica o “Low Thermal Degradation” (LTD)

Como ya se ha comentado en el anterior apartado, la fase tetragonal metaestable puede ser de gran beneficio a la hora de conseguir unas buenas propiedades mecánicas en términos de aumento de tenacidad a fractura. No obstante, es la propia metaestabilidad termodinámica de la misma fase tetragonal la que genera el principal inconveniente de las cerámicas basadas en circonita estabilizada con óxidos: El fenómeno conocido como **degradación hidrotérmica**, o más comúnmente, **envejecimiento**.

La degradación hidrotérmica o envejecimiento consiste en la transformación espontánea y progresiva de la fase t-metaestable a la fase monoclínica debido a las moléculas de agua que se depositan en la superficie del material.

Este fenómeno suele ocurrir cuando el sustrato se ve rodeado de un ambiente húmedo a bajas temperaturas a lo largo del tiempo, cuando la transformación de los granos t-metaestables no es debida al estímulo de una tensión producida por el avance de una grieta.

En la *Figura 6* se puede observar de manera más detallada la evolución de las tensiones de forma categórica que sufren los granos del sustrato a lo largo del fenómeno de degradación hidrotérmica y la transformación de fases en función de estas tensiones.

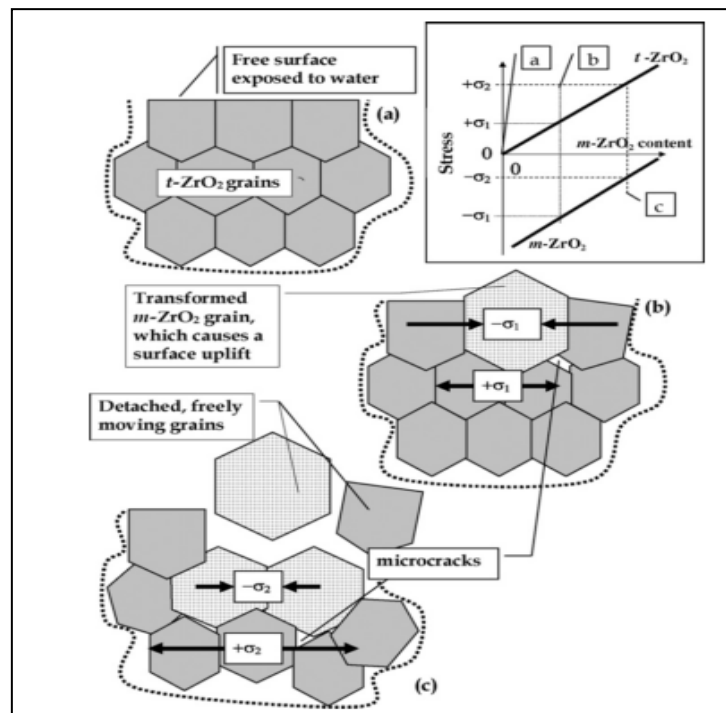


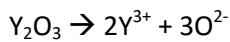
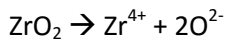
Figura 4: Representación esquemática de cómo una transformación parcial de granos t-metaestables a granos monoclínicos incrementa la tensión remanente en los granos t-metaestables sin transformar. (Extraído de [4])

El envejecimiento es un fenómeno que no se tiene en consideración a lo largo de todo el Proyecto, obviando entonces su aparición y su posible efecto en los resultados obtenidos al concluir la investigación.

1.3. Y-TZP (Yttria-Stabilized Zirconia)

Este proyecto de final de grado se basará en el uso de Y-TZP (Yttria-Stabilized Zirconia) como sustrato y material para los ensayos, utilizando en este caso itria como óxido estabilizante de la circona.

Al dopar circona (ZrO_2) con itria (Y_2O_3), al tratarse de un dopante trivalente, generamos vacantes de oxígeno debido a balances de carga.



Los iones Y^{3+} sustituyen a los iones Zr^{4+} , y las vacantes de oxígeno producen una distorsión de los cristales. Dicha distorsión permite retener más estructuras simétricas, en este caso estructuras tetragonales y monoclinas, a temperaturas más bajas.

Se concreta que las vacantes están asociadas a los cationes Zr^{4+} en el caso de dopantes sobredimensionados, y con los 2 cationes dopantes (2Y^{3+}) en el caso de dopantes pequeños [11].

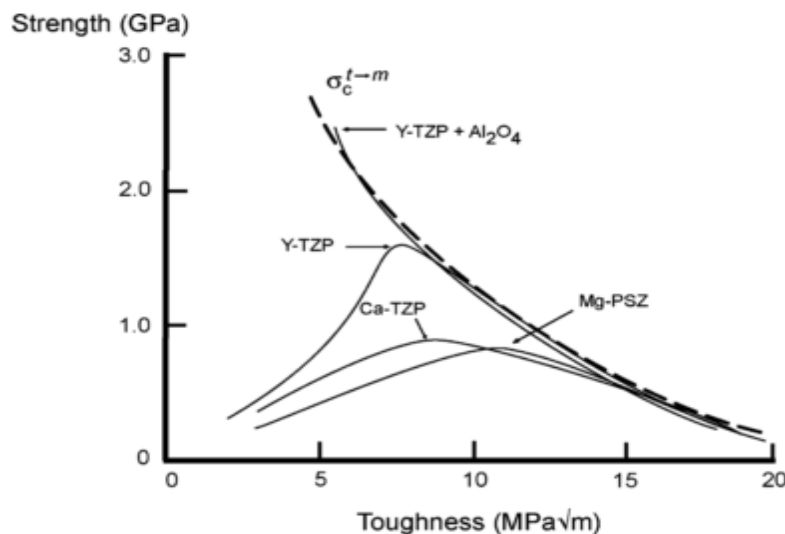


Figura 5: Tenacidad a fractura VS Resistencia para distintas cerámicas basadas en circona. (Extraído de [8])

En la *Figura 5* se puede apreciar como la circona tetragonal policristalina estabilizada con itria presenta mejor comportamiento en cuanto a tenacidad a fractura vs resistencia en comparación con el uso de otros elementos dopantes.

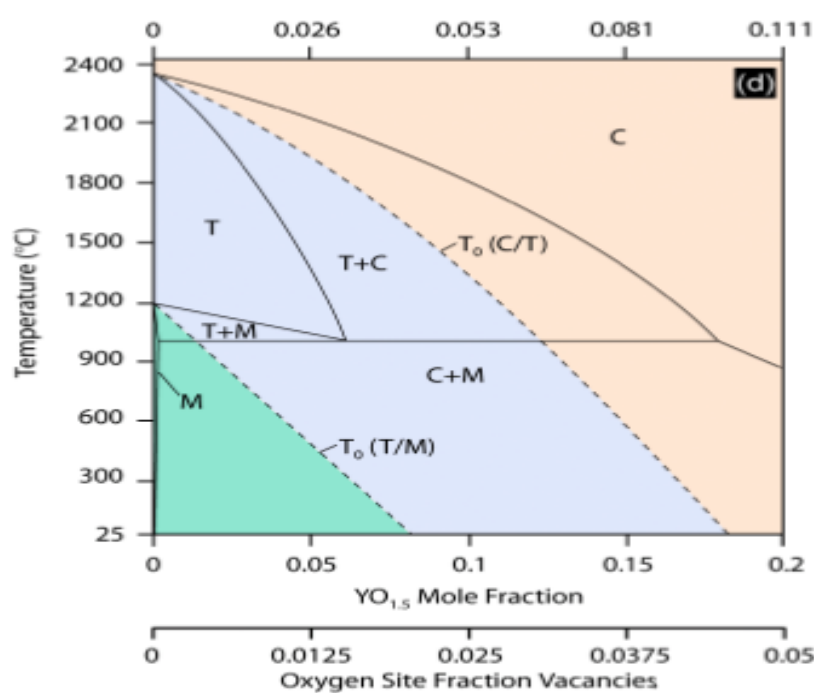


Figura 6: Diagrama de fase $Y_2O_3 - ZrO_2$. (Extraído de [4])

En la *Figura 6* se puede apreciar el diagrama de fases de la circona estabilizada con itria, indicando las fases de ésta en función de la temperatura y la concentración de estabilizante. Normalmente se usa el 3% molar y el 8% molar de itria como estabilizante de la circona en aplicaciones industriales.

Sin embargo, la concentración de dopante no es la única variable que interviene en el proceso de estabilización de la circona. Todas las características microestructurales que intervengan en la distribución de tensiones en los granos del material afectarán a la estabilidad de las fases, como el tamaño de grano y las tensiones residuales. [3], [7].

A modo de resumen, es el mecanismo de aumento de tenacidad el que establece las buenas propiedades mecánicas y por tanto la principal ventaja de este material. Y es este mismo método el principal inconveniente debido al fenómeno de envejecimiento. Por ello, se deben tener en cuenta que factores promueven e intervienen en el mecanismo de aumento de tenacidad en las cerámicas Y-TZP.

Los principales factores que influyen en la estabilización de la circona y en su mecanismo de endurecimiento son los siguientes:

- **Cantidad y distribución** de los iones dopantes.
- **Tamaño de grano:** Varios investigadores han concluido que reduciendo la media de tamaño de grano en cerámicas basadas en circona, como por ejemplo las Y-TZP, tienen un efecto beneficioso en la estabilidad de la fase tetragonal a temperaturas moderadas [12], [13]. Existe un tamaño de grano crítico, relacionado con la concentración de itria, para el cual la transformación espontánea $t \rightarrow m$ tiene lugar. El incremento de tenacidad del material es menor a medida que los granos tienen un tamaño mucho menor al tamaño crítico, presumiblemente por una sobreestabilización de los granos t metaestables, eliminando así la transformación martensítica $t \rightarrow m$ al paso de una grieta. Algunos investigadores se han centrado en un aspecto puramente termodinámico, identificando el máximo tamaño de grano hasta el cual la fase tetragonal será estable y no transformará. Este aspecto se puede observar en la *Figura 7*.

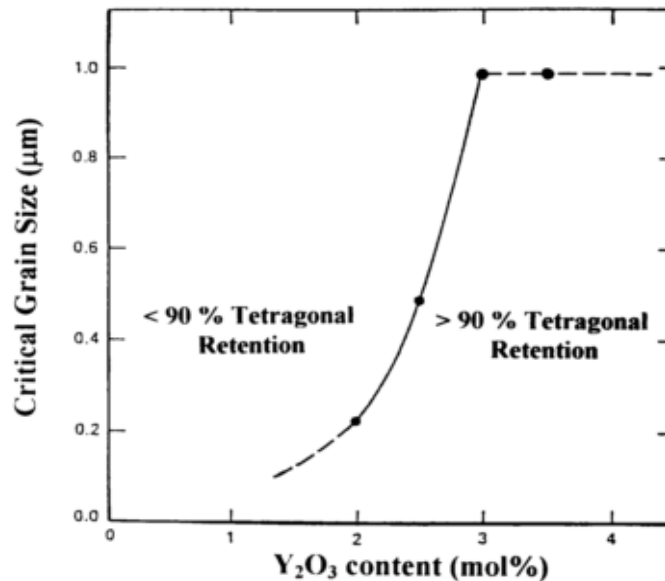


Figura 7: Retención de la fase tetragonal. Tamaño de grano crítico vs contenido de itria en circona. A mayor contenido en itria, mayor será el tamaño de grano crítico a partir del cual ocurrirá la transformación $t \rightarrow m$.
(Extraído de [6])

- **Densidad y porosidad.**

- **Tensiones residuales:** Las tensiones residuales en forma de energía pueden afectar a la transformación $t \rightarrow m$ y al comportamiento de los componentes Y-TZP.

Cuando los granos t-metaestables son sometidos a una tensión, el propio sustrato tiende a minimizar la perturbación mediante la transformación a granos monoclinicos y expandiendo sus dimensiones, ya que dicha expansión de volumen reduce la tensión inicial aplicada. Tensiones residuales más elevadas tienden a reducir el umbral de la tensión para la nucleación de la transformación $t \rightarrow m$ en la presencia de tensión en la punta de una grieta.

Todos los factores descritos arriba determinarán en última instancia las propiedades mecánicas de un componente Y-TZP, pero también indicarán la resistencia que el propio material presentará al fenómeno de envejecimiento.

Debido a este hecho, dichos factores se deben tener muy en cuenta a la hora de escoger un componente Y-TZP para según qué aplicación, ya que los componentes Y-TZP que mejor comportamiento presentan en tenacidad a fractura son a la su vez los más susceptibles a sufrir el fenómeno del envejecimiento. Esto es debido al hecho de que la metaestabilidad y en consecuencia la transformabilidad de la fase tetragonal, que promueve el mecanismo de aumento de tenacidad, es al mismo tiempo el factor responsable de la degradación hidrotérmica o envejecimiento, presente en la *Figura 6*.

1.4. Y-TZP como biomaterial

Además de las buenas propiedades mecánicas y físicas comentadas a lo largo de esta introducción, el hecho de que la circona sea un material inerte en términos químicos hace que este sea de interés en aplicaciones biomédicas.

Tabla 2: Características de algunas cerámicas empleadas como biomateriales. (Extraído de [13])

Property	Units	Alumina	Mg-PSZ	TZP
Chemical composition		99.9% Al_2O_3 +MgO	ZrO_2 + 8 ÷ 10 mol % MgO	ZrO_2 + 3 mol% Y_2O_3
Density	g cm^{-3}	≥ 3.97	5.74–6	>6
Porosity	%	<0.1	—	<0.1
Bending strength	MPa	>500	450–700	900–1200
Compression strength	MPa	4100	2000	2000
Young modulus	GPa	380	200	210
Fracture toughness K_{IC}	$\text{MPa m}^{-1/2}$	4	7–15	7 – 10
Thermal expansion coeff.	K^{-1}	8×10^{-6}	$7\text{--}10 \times 10^{-6}$	11×10^{-6}
Thermal conductivity	W m K^{-1}	30	2	2
Hardness	HV 0.1	2200	1200	1200

En la *Tabla 2* se puede realizar una comparación entre diversas cerámicas empleadas como biomateriales, observándose que las Y-TZP son las cerámicas monofásicas con mayor tenacidad a fractura.

Es importante remarcar que de todos los óxidos estabilizantes empleados para alea la circona y estabilizar la fase tetragonal a temperatura ambiente, es la itria la que combinada con la circona y obteniendo una estructura cristalina de forma Y-TZP tiene una norma ISO estandarizada para aplicaciones quirúrgicas (**ISO 13365**) [1], [3], [13].

Este trabajo de investigación se centrará únicamente en ZrO_2 dopada con un 3% molar de Y_2O_3 , conocida como **3Y-TZP** (*3 % molar Yttrium-Tetragonal Zirconia Polycrystals*)

1.4.1. Prótesis dentales

A principio de los años 90, se introdujo la circona como alternativa en odontología, y a día de hoy se ha logrado un uso cotidiano de este material como implantes dentales gracias a la fabricación con la tecnología CAD-CAM por ordenador.

Las cerámicas 3Y-TZP están siendo muy utilizadas de manera muy habitual como sustrato para implantes biomédicos en la actualidad, ya sea para la conformación de coronas o puentes, ambos parte de un implante dental. Una de las razones es que la circona posee un tono muy similar al diente humano. Además, la degradación hidrotérmica explicada en esta introducción no es un problema tan grave como lo podría ser en una prótesis situada en otra zona del cuerpo humano, como podría ser el caso de una cabeza femoral, ya que en el caso del implante dental un fallo irreversible del material no causaría consecuencias tan catastróficas.



Figura 8: Aplicaciones de la circona como biomaterial en odontología.

En la *Figura 8* observamos los 3 tipos de estructuras empleadas en la odontología como prótesis. En los 3 tipos se suelen utilizar como biomaterial cerámicas basadas en circonia, como la 3Y-TZP, aunque es en el caso de (B) y (C) donde más utilidad tiene.

Debe tenerse en cuenta si la transformación de granos t-metaestables a granos monoclinicos debe obviarse durante el proceso de envejecimiento o convivir con ella, sobre todo considerando que una transformación $t \rightarrow m$ superficial y limitada puede conllevar un incremento en la tenacidad del material.

V.Lughi y V.Sergo [4] sugieren unas guías ingenieriles para el uso de 3Y-TZP como implante dental, algunas de ellas recogidas en las siguientes líneas;

- La degradación hidrotérmica ocurre en muestras de Y-TZP dopadas a partir de un 2,5 % molar en itria.
- Tensiones uniaxiales del orden de 100 MPa son suficientes para promover el envejecimiento a gran escala.
- Muestras de 3Y-TZP con un tamaño de grano del orden de 300 nm pueden presentar degradación hidrotérmica al cabo de pocos años.
- El vapor de agua posiblemente causa y definitivamente acelera el envejecimiento. Las buenas propiedades de la circonia justifican su uso como biomaterial en implantes dentales aun en ausencia del mecanismo de tenacización, ya que implementar dicho mecanismo en cerámicas basadas en circonia, como es el caso de 3Y-TZP, implica exponerlas al envejecimiento en una escala de tiempo no aceptable en el ámbito de las prótesis dentales.

Basándose en todo lo comentado anteriormente, las guías ingenieriles para el uso de 3Y-TZP están recogidas en la *Tabla 3* y en las ISO estandarizadas comentadas a lo largo de esta introducción.

Tabla 3: Recomendaciones ingenieriles para el uso prótesis dentales de Y-TZP. (Extraído de [4])

Property	Unit	Requirement
Density	% of Theoretical density	>99%
Stabilizer content: Y ₂ O ₃	mol%	3.5 < x < 8
Grain size	μm	GS < 0.3
Residual stress	MPa	σ < 300 (tensile)
Monoclinic content	Fraction wrt to total zirconia	
Initial		Negligible
After aging test (134 °C, 2 bar H ₂ O, 1 h)		Negligible
Strength in 4 point bending	MPa	
Initial		600
After aging test		600

A pesar de que este trabajo está enfocado en el uso de 3Y-TZP como biomaterial en implantes dentales, es importante remarcar que se ha demostrado a través de varios ensayos que la ceria (CeO_2) utilizada como elemento estabilizante de la circona presenta mejores resultados que la itria en cuanto a resistencia al envejecimiento. En la *Figura 9* se puede apreciar una comparativa de dicha resistencia entre varios contenidos de itria y ceria para la forma TZP. [4],[15]

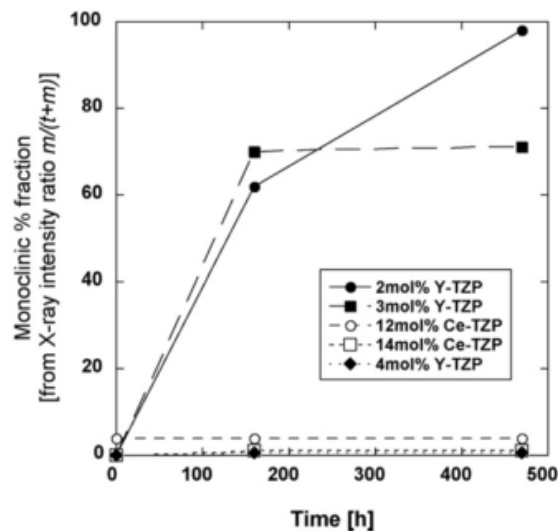


Figura 9: Resultados de los experimentos de degradación hidrotérmica para Y-TZP y Ce-TZP a 150°C. (Extraído de [4], [15])

Los experimentos indicados en la *Figura 9* revelan que la ceria empleada como elemento estabilizante proporciona a la circona mayor resistencia al envejecimiento que la itria para el mismo tiempo de ensayo. Únicamente se grafica la resistencia al envejecimiento de unos contenidos en itria del 2% y el 3% molar, ya que a partir del 4%, la Y-TZP se sitúa en la región no transformable, y por tanto no tendrá sentido analizar la degradación hidrotérmica de este material.

Es importante remarcar dos aspectos clave que se pueden considerar inconvenientes en el uso de la ceria como material estabilizante:

Químicamente, los cristales tetragonales de circona policristalinos dopados con ceria (*Ce-TZP*) presenta el inconveniente de que el ión Ce^{4+} puede ser fácilmente reducido al ión Ce^{3+} , el cual no tendrá el mismo efecto estabilizante en la circona [15]

La ceria se necesita en mayor cantidad que la itria para ser utilizada como elemento estabilizante de la fase tetragonal y así mantenerse en las mismas regiones de estabilidad en el diagrama de fases.

Dejando de lado la ceria y volviendo a la itria empleada como elemento estabilizante de la circonia, para la fabricación y obtención de coronas dentales basadas en 3Y-TZP se pueden seguir dos procesos:

- (a) Mecanizado suave de piezas en verde, con presinterizado y seguido de una sinterización alta temperatura.
- (b) Mecanizado duro de bloques de 3Y-TZP previamente sinterizados a alta temperatura.

A continuación se indica el proceso de fabricación de una corona dental de 3Y-TZP aplicando un mecanizado suave de pieza en verde, con presinterizado y con un sinterizado a alta temperatura.

Pieza en verde

Se parte de polvos de óxido de zirconio (ZrO_2) los cuales son dopados con un 3% molar de itria (Y_2O_3) y se someten a diferentes procesos para conseguir las características deseadas, como por ejemplo el tamaño de grano ya que este influirá en la resistencia, la dureza, la porosidad y translucidez final. Seguidamente se con la ayuda de una prensa isostática, con aproximadamente 2000 bares de presión en frío, para así conseguir la denominada pieza en verde. Se traslada para ser sometida a un proceso de presinterizado, que consiste en introducir la pieza en un horno a una temperatura adecuada para que las propiedades finales sean óptimas para sus posteriores procesos.

Proceso de conformado

Este proceso consta de tres fases en este orden: el escáner de medición tridimensional, el fresado y la de sinterizado.

ESCÁNER DE MEDICIÓN TRIDIMENSIONAL

A partir de un molde previamente obtenido por parte del dentista demandante de la pieza, se realiza un modelo virtual a través de un escáner de medición tridimensional. Este escáner está compuesto por dos cámaras, un haz de luz y una base rotatoria dónde se coloca el molde. Esta última, contiene unos puntos de referencia que permiten al escáner saber en todo momento la disposición de la base y así poder generar el perfil 3D, como se puede observar en la *Figura 10*. El perfil se obtiene a través de un juego de luz y sombras gracias a los puntos de referencia que el programa es capaz de leer y interpretar. Este programa, que es utilizado para realizar este molde virtual y después poder traspasar dicha información a la máquina de fresado, es el CAD-CAM.

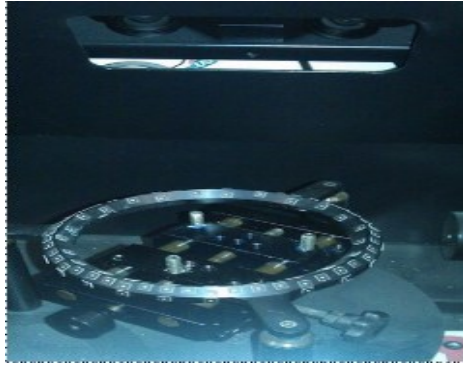


Figura 10: Escáner software CAD-CAM. [38]

FRESADO

Se introduce en la máquina de fresado un trozo de la pieza en verde, las dimensiones de ésta varían en función del tamaño de la prótesis, y posteriormente se le transmite la información del modelo virtual realizado previamente con el programa CAD-CAM.

Este proceso consiste en generar a partir de la pieza en verde el modelo virtual del molde proporcionado por el dentista.

La máquina de fresado contiene un sistema de vacío y aspiración ya que si se inspirase polvo de zircona dopada con itria, éste se depositaría en los pulmones y el cuerpo no sería capaz de eliminarlo. Por otro lado, no se requiere de otros moldes a parte de los que realiza el dentista, que son muy económicos y de fácil fabricación, por lo tanto se necesita un escáner y la fresadora, que no tiene por qué ser industrial ya que las piezas a realizar son de pequeñas dimensiones.

SINTERIZADO

Por último se introduce la pieza en un horno, denominado mufla de alta temperatura, y se produce una curva de calor de unos 1.500°C durante aproximadamente 8-12 horas. Estas muflas son hornos con un límite de 1.700 °C.

Una vez realizado este proceso la pieza ya tiene unas propiedades mecánicas óptimas para el producto deseado, además de una densificación homogénea de toda la pieza.

Proceso de acabado - Estratificación

Una vez terminados estos procesos, ya se ha obtenido la prótesis dental basa en 3Y-TZP, pero la tonalidad natural de la propia circona no se asemeja del todo al de los dientes, por lo tanto se prosigue realizando un proceso de recubrimiento con diversas cerámicas feldespáticas. Éste, el cual denominamos *estratificación*, consiste en aplicar manualmente capas de distintas cerámicas feldespáticas con la ayuda de un pincel, como se aprecia en la *Figura 11*.

La utilización de estas, es requerida para dar un acabado con tonos y degradados parecidos a los de una pieza dental, además de la translucidez característica de ésta. Un ejemplo de cerámica feldespática utilizada es la mica. Se podría decir que es el proceso más artesanal que se distingue durante todas las etapas de la formación de la prótesis dental.

Posteriormente, se introduce la prótesis en un horno, el cual previamente hace el vacío para evitar defectos, tales como porosidades, y posteriormente se calienta. Éste realiza una curva de calor de 800 – 900 °C, en la cual tenemos la posibilidad de controlar las velocidades de enfriamiento y calentamiento y a su misma vez el tiempo de mantenimiento. El límite de trabajo de estos hornos es de 1000 ° C. Para finalizar, se pule y abrillanta la pieza para dar un mejor aspecto.

Es necesario tener en cuenta que la variación del volumen desde el fresado de la pieza en verde hasta el acabado final es de un 15 – 20 %.

El resultado final de la corona dental lograda en CATADENT S.L.L. se observa en la *Figura 12*.



Figura 11: Proceso de estratificación con el uso de cerámicas feldespáticas CATADENT S.L.L. [38]



Figura 12: Corona dental CATADENT S.L.L. [38]

II. Objetivos del proyecto

El objetivo principal de este Proyecto de Final de Grado se basa en la observación y el análisis de los cambios microestructurales y el daño superficial inducido en cerámicas técnicas destinadas a la fabricación de prótesis dentales mediante pulsos láser, con la intención de mejorar la topografía superficial del material para facilitar la adhesión de las células bucales.

Como se ha comentado a lo largo de la introducción en las páginas previas, se utilizará circona dopada con un 3% molar de itria en su forma de cristales tetragonales policristalinos (3Y-TZP) como material de ensayo.

Para inducir el daño en el material se empleará un sistema láser de emisión UV con un ancho del pulso del orden de nanosegundos. Con la ayuda de un sistema óptico y con la variación de los parámetros propios del láser, se inducirá daño superficial de muestras 3Y-TZP previamente preparadas en forma de disco en las mismas condiciones y utilizando el mismo sustrato para todas ellas.

Con la ayuda de varias técnicas de caracterización ópticas, que se explicarán más adelante, se graficarán las curvas de ablación características para este material en función de los parámetros láser utilizados, para así poder analizar el comportamiento del material frente al choque térmico experimentado por la energía láser irradiada sobre la superficie de este.

Es importante remarcar que ante la carencia de un escáner en el sistema láser que nos permitiría usar la técnica de interferencia láser para así establecer un patrón de rugosidad en la superficie de la muestra ("Direct Laser Interference Patterning"), se utilizará un sistema de 3 mesas micrométricas con las que se generarán 3 grados de libertad, permitiendo direccionar la muestra en los ejes X, Y, Z.

III. Láser

2.1 Introducción

Un láser es un instrumento que emite energía en forma de luz monocromática y especialmente coherente, lo que quiere decir que el haz tiene una divergencia muy baja. Los tres componentes básicos de un láser son el medio activo, una cavidad óptica resonante y una fuente de energía que permita el bombeo del medio activo.

En el caso de este Proyecto de Final de Grado el láser empleado ha sido un **Explorer One** con una longitud de onda de **349 nm** (UV) y un ancho de pulso del orden de **nanosegundos**. El medio activo de dicho láser es un cristal de YLF (Yttrium Lithium Fluorite) dopado con neodimio trivalente. Estos tipos de láser basan su funcionamiento en el principio DPSS (“Diode Pumped Solid-State”), conocido en español como bombeo en estado sólido con diodo.

2.2 Principio DPSS

Los láseres basados en el principio DPSS funcionan a partir del bombeo de un material sólido utilizado como materia prima con un diodo láser.

Para entender el principio por el que se rige este tipo de láser, se deben conocer unos conceptos previos:

- Bombeo Óptico: Proceso en el que la luz es utilizada para promover el bombeo o excitación de los electrones desde un nivel de energía más bajo a uno más alto.
- Estado Sólido: El estado sólido referenciado al principio DPSS es debido al uso de materiales sólidos (a diferencia de gases u otros medios) como materia prima para el funcionamiento de láseres. La referencia a la electrónica en estado sólido controlando algunos tipos de láseres es la aplicación de materiales sólidos siendo utilizados para crear el circuito requerido para transmitir energía al diodo, respuesta electrónica y óptica, así como al sistema de enfriamiento y otros sistemas a través del controlador láser. Esto implica que el término “estado sólido” tiene doble sentido, ya que en varios láseres los sistemas electrónicos y ópticos basan su funcionamiento en materiales sólidos empleados como materia prima.

A continuación se detalla el funcionamiento de estos tipos de láser.

Los principios de bombeo con diodo son simples. El cristal dopando con neodimio tiene los picos de absorción en longitudes de onda de entre 808 y 880 nm, las cuales son fácilmente accesibles por diodos semiconductores presentes en la estructura del láser. [26], [27]

Un diodo láser semiconductor de alta potencia se estimula eléctricamente. Su emisión es usada para bombear ("*pump*") un medio de acción láser, en el cual en el caso del sistema DPSS es un material sólido cristalino (en este caso un cristal de Nd:YLF). Este cristal emite una gran cantidad de fotones, aumentando dicha cantidad gracias al bombeo del material sólido cristalino, de una manera coherente que puede ser:

- Manipulando ópticamente mediante lentes convergentes o divergentes.
- Alterado secundariamente por la longitud de onda a través de cristales no lineales y amplificadores de haz, osciladores, rectificadores, etc.

El sistema DPSS tiene ventajas respecto a otro tipo de láseres por ser más compactos y eficientes. Principalmente poseen alta capacidad de energía (potencia) y una gran facilidad para la manipulación del haz láser.

Por otro lado, estos tipos de láseres poseen algunas limitaciones. La mayoría de sistemas DPSS solo pueden ser modulados para proporcionar una fracción de la máxima potencia de salida en condiciones estables. A esto se le denomina como modulación analógica y normalmente se establece con un valor de voltaje de entrada (0V = 0%, 5V = 100%). Pero la relación entre la modulación analógica de voltaje y la potencia emitida no tiene por qué ser lineal.

2.3 Interacción Láser-Material

Los láseres permiten la opción de proporcionar de manera precisa grandes cantidades de energía durante una corta escala temporal en regiones pequeñas de material, con el fin de conseguir una respuesta deseada. Para materiales opacos, esta energía resulta absorbida a nivel superficial, modificando la composición química, la microestructura y la morfología superficiales sin afectar la matriz de material.

La interacción de la energía láser con un material puede provocar cambios permanentes en las propiedades del mismo, cambios que no se pueden conseguir fácilmente mediante otros medios.

La modificación de las propiedades superficiales tiene un papel importante en el comportamiento de los materiales empleados en una aplicación concreta. Por ejemplo, un material susceptible al desgaste y al daño superficial puede ser optimizado en esos dos aspectos alterando la composición química, la morfología y la microestructura superficiales. [17]

A través de diversos libros y publicaciones, se ha demostrado que la irradiación láser sobre un material permite generar estos cambios en la composición química, microestructura y morfología superficiales, cambios que afectan al comportamiento del material en una aplicación concreta [18]

Es importante entender los principios y ecuaciones que rigen la absorción de la energía láser y la difusión del calor generado a través del material.

2.3.1. Propagación de la luz en materiales

Para entender el comportamiento de la 3Y-TZP cuando se ve expuesta a una irradiación láser es importante entender los principios y las ecuaciones que rigen la absorción de luz láser y la difusión del calor generado a través del material.

Cuando la irradiación láser choca con la superficie del material, una fracción de luz se refleja y otra parte se transmite debido al índice de refracción del material. La ley de Snell (Figura 13) recoge este comportamiento y está regida por la ecuación (1).

$$\sin\theta_1 = \frac{n_1}{n_2} (1)$$

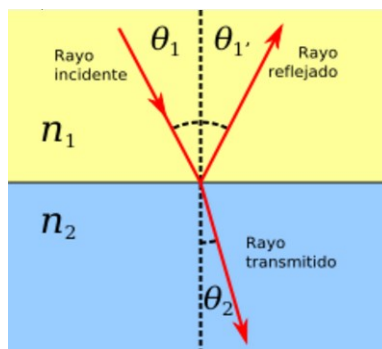


Figura 13: Ley de Snell [22]

La fracción de luz incidente que es reflejada R por la superficie depende de la polarización y el ángulo de incidencia ϑ_1 del rayo de energía lumínica, como de el índice de refracción del aire y el material, n_1 n_2 respectivamente.

El coeficiente de reflexión puede ser calculado mediante la ecuación de Fresnel. (2)

$$R = \left[\frac{E_r}{E_i} \right]^2 = \left[\frac{n_1 \cdot \cos(\theta_1) - n_2 \cdot \cos(\theta_2)}{n_1 \cdot \cos(\theta_1) + n_2 \cdot \cos(\theta_2)} \right]^2 \quad (2)$$

El porcentaje del rayo de luz incidente que se ve transmitido a través del material simplemente será simplemente una suma vectorial, siendo:

$$T = 1 - R \quad (3)$$

En el caso particular de este Proyecto Final de Grado, como se verá posteriormente en el apartado del montaje de los experimentos, el haz láser incidirá de manera perpendicular en la superficie de la muestra, formando 90°. Esto implica que la ecuación de Fresnel quede simplificada de esta forma:

$$R = \left[\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right]^2 \quad (4)$$

Sabiendo que el índice de refracción del aire es 1 y que el índice de refracción de la circona estabilizada con itria es 2,2536 [20] para una longitud de onda de 349 nm (longitud de onda característica del láser Explorer One), podemos calcular el porcentaje de luz teórico que será reflejado al incidir sobre la superficie de la muestra, siendo $R = 0,15$. Así, el porcentaje de luz transmitida a través del material será de $T = 0,85$.

La reflectividad del material depende de la frecuencia de la fuente de luz a través de la relación de dispersión de su índice de refracción.

Además, la reflectividad de la superficie dependerá de la temperatura del material, a través de los cambios en la permitividad, estructura de bandas, oscilaciones de plasma o fase del material. [21]

Una vez dentro del material, la absorción provoca un decaimiento de la intensidad lumínica con el aumento de la profundidad a un rango dependiente del coeficiente de absorción del material. Este fenómeno está recogido en la ecuación de Beer-Lambert (5):

$$I(z) = I_0 \cdot E^{-\alpha \cdot z} \quad (5)$$

La I_0 es la intensidad inicial incidente en el material, α el coeficiente de absorción propio del material y z es la profundidad.

Cuando usamos láseres pulsados del orden de nanosegundos, se asume que la mayoría de la absorción de la energía se debe a interacciones entre fotones. [19]

2.3.2. Transmisión de calor

En general, definir una ecuación referente a la transmisión del calor en el material resulta difícil y hace complicado encontrar una solución analítica a dicho comportamiento. La situación se complica en sistemas reales de materiales debido a cambios en las propiedades ópticas como función de la temperatura y la intensidad del haz láser. Por lo tanto, la información cuantitativa requiere normalmente de métodos como elementos finitos o diferenciales, que no se estudiarán en este Proyecto de Final de Grado.

2.3.3. Longitud de difusividad térmica

Un concepto importante presente en la interacción material-haz láser es la longitud de difusividad térmica. (7) [18]

$$l_T \cong 2 \cdot \sqrt{D \cdot \tau} \quad (6)$$

Este término caracteriza la distancia sobre la cual los cambios de temperatura se propagan para un tiempo característico τ . D es la difusividad térmica del material, mientras que τ normalmente se suele considerar como el ancho de pulso propio de cada tipo de láser, caso en el que se puede asumir la longitud de difusividad térmica como una medida de hasta cuanto se propaga la energía durante la irradiación láser.

La propagación de energía durante los pulsos láser combinado con la propagación de energía después de los pulsos puede conllevar a cambios en las propiedades del material. La región donde ocurren dichos cambios se le denomina como zona afectada por el calor (en inglés "Heat Affected Zone" o HAZ). [24]

2.3.4. Procesos de activación térmica

El calentamiento generado por la energía láser sobre el material con fluencias por debajo del punto de fusión del material pueden activar procesos dependientes de la temperatura, tales como inclusión de impurezas, reorganización de la estructura cristalina, sinterizado de materiales porosos, etc.

2.3.5. Fusión de la superficie

Fluencias por encima del punto de fusión pueden conllevar a zonas con material fundido en la superficie del mismo, lo que resultará en una homogeneización de material más rápida en dichas zonas.

2.3.6. Ablación

La ablación láser consiste en la eliminación de material de un sustrato debido a la absorción directa de la energía proporcionada por dicho láser. Generalmente se suele relacionar la ablación con láseres pulsados. El comienzo de la ablación tiene lugar en el umbral de la fluencia, que dependerá del mecanismo de absorción de la energía, propiedades intrínsecas del material, microestructura, morfología, presencia de defectos y obviamente, de los parámetros del láser aplicados, tales como la longitud de onda y la duración de los pulsos.

La ablación del material ocurre cuando la energía del haz láser absorbida por este es lo suficientemente intensa como para que se produzcan los fenómenos de sublimación, evaporación y expulsión de partículas del mismo. (Figura 14) Estos fenómenos se relacionan con la generación de plasma, nube de vapor formada principalmente por electrones, átomos otras especies excitadas e ionizadas en la superficie del material. [18], [20]

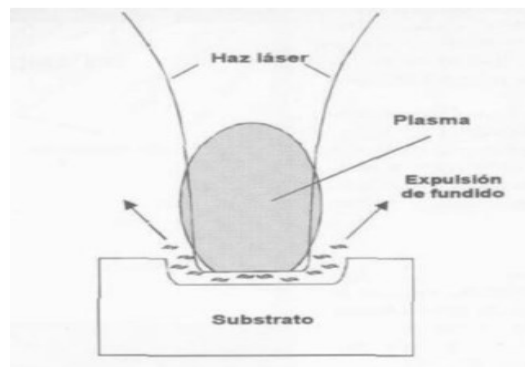


Figura 14: Esquema del proceso ablativo: sublimación, evaporación y expulsión de partículas. [20]

Para la eliminación de material están activos una gran variedad de mecanismos durante la ablación láser, dependiendo del material y los parámetros de procesamiento láser, tales como la longitud de onda, la fluencia y el ancho de pulso.

La fluencia [J/cm^2], que se entiende como la cantidad de energía irradiada sobre una determinada superficie, afecta al proceso de ablación de la siguiente forma: para valores de fluencia moderados, el material se ve escasamente afectado por la radiación láser, teniendo lugar todo el proceso en una capa muy superficial de la muestra, y que puede estar por debajo de la micra (10^{-6} m). Al contrario, para valores de densidad de potencia superiores, el láser transfiere mucha más energía por unidad de tiempo a la superficie de la muestra, y se crea una pluma de material evaporado y plasma con gradientes muy severos de temperatura y presión que generan cráteres.

El umbral de fluencia (“thresholdfluence”) típico en metales varía entre 1 y $10 \text{ J}/\text{cm}^2$, para aislantes inorgánicos se sitúa entre 0.5 y $2 \text{ J}/\text{cm}^2$, y para materiales orgánicos suele encontrarse en un intervalo de entre 0.1 y $1 \text{ J}/\text{cm}^2$. [18]

A mayor umbral de fluencia, mayor resistencia presentará el material para que se produzca el fenómeno de ablación. Los umbrales de ablación tienden a decrecer con la aplicación de múltiples pulsos, debido principalmente a la acumulación de defectos en el material.

Por encima del límite de ablación, la profundidad o el volumen de material eliminado por pulso normalmente tiene un crecimiento logarítmico en función de la fluencia de acuerdo con la ley de Beer-Lambert. (5)

Para fluencias bajas, los mecanismos fototérmicos presentes en la ablación incluyen la sublimación y evaporización de material. A fluencias más elevadas, la nucleación heterogénea de burbujas de vapor da lugar al “hervido normal”. Si el calentamiento del material es lo suficientemente rápido como para alcanzar su temperatura termodinámica crítica, la nucleación homogénea de burbujas de vapor dará lugar a un “hervido explosivo”, arrancando fragmentos sólidos y líquidos del material. Estos mecanismos térmicos se pueden entender como cambios termodinámicos de fase a causa de elevadas temperaturas.

Cuando el tiempo de excitación es menor al tiempo de temperación del material, pueden aparecer mecanismos fotoquímicos (no térmicos) de ablación. Por ejemplo, utilizando pulsos ultrarápidos, la ionización directa y la formación de plasmas densos con vacantes electrónicas pueden desencadenar transformaciones de fase atómicas, rotura de enlaces, y desintegración explosiva de la matriz del material a través de la repulsión electrónica. (“Coulomb explosion”).

En algunos materiales no metálicos, tales como polímeros o materiales biológicos con tiempos de temperación relativamente largos, la ablación fotoquímica puede seguir ocurriendo si se usan láseres con pulsos del orden de nanosegundos, produciendo regiones de ablación bien definidas con pequeños “HAZs” (Heat Affected Zone).

En todos los casos, la eliminación de material siempre va acompañada de la creación de picos de material, también conocidos como plumas, redepositado eyectados directamente de la zona de irradiada. La pluma de vapor densa puede contener cascadas de material sólido y líquido. Si las condiciones de aplicación se basan en altas intensidades de corriente, una fracción significativa de especies puede ionizarse, desembocando en la producción de plasma. La solidificación del material líquido expulsado durante el proceso de ablación y la condensación del material plumoso en películas delgadas e inclusiones de nanopartículas pueden alterar la topografía del material al borde de la zona de ablación.

Cuando se genera una nueva fase, esta se interpone entre el haz láser y la matriz de material, siendo absorbida la energía del haz láser por esta nueva fase. Especialmente en el caso del plasma, ya que este está compuesto de especies ionizadas y excitadas siendo más sensibles a la radiación electromagnética, la radiación sería absorbida por dicho sistema en lugar del sustrato.

La longitud de pulso característica de cada láser puede tener una influencia significativa en las dinámicas presentes en el proceso de ablación del material. En general, a medida que la longitud de pulso es más corta, la energía se deposita más rápidamente en el interior del material dando lugar a una eyección más rápida del material. El volumen de material que se encuentra directamente excitado por el láser tiene menos tiempo para transferir la energía al resto del material que lo envuelve antes de ser expulsado.

El efecto de pulsos cortos (orden de fs a ps) es más significativo en el caso de los metales, los cuales debido a sus altas difusividades térmicas y sus bajas temperaturas de fusión presentarán HAZ's (zonas afectadas por el calor) más largos y mayores zonas fundidas que cuando se utilicen láser del orden de nanosegundos. [19], [21],[24]

2.4 Explorer One 349 nm

Como se ha comentado anteriormente, el láser utilizado para la realización de los ensayos será un tipo Explorer One con una longitud de onda de 349 nm, en el espectro UV. (Figura 15)



Figura 15: Láser Explorer One 349 nm

Existen dos versiones del láser Explorer One 349 nm, uno capaz de generar una energía por pulso de 60 μJ y 120 μJ , ambos a una frecuencia de repetición de pulso de 1kHz. En el caso de este Proyecto de Final de Grado se utiliza el modelo que proporciona 120 μJ a 1kHz. Se incluye la hoja técnica del producto en el anexo.

El haz característico de este láser tiene un modo TEM_{00} , lo que nos indica que es un haz Gausiano (Figura 16) [32], [33]

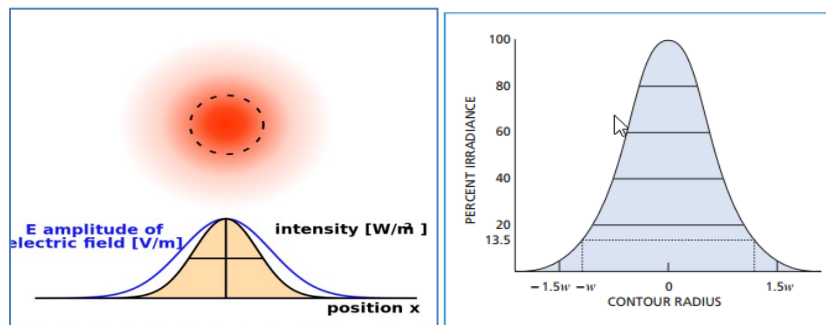


Figura 16: (a) Perfil de intensidad de un haz gaussiano (TEM_{00}) que se está propagando de manera perpendicular al papel. [31] (b) Perfil de intensidad para un modo TEM_{00} gaussiano. [32]

En la Figura 16 (a) la curva azul representa la amplitud de campo eléctrico (o magnético) vs la posición radial del eje del haz. La curva negra se corresponde con la intensidad del haz. Debido a este comportamiento característico del haz, se debe tener en cuenta que la máxima intensidad se concentrará en un solo punto, Figura 16 (b), el centro del radial del haz, fenómeno que no se explica en este Proyecto de Final de Grado.

2.4.1 Frecuencia de pulsos

La principal frecuencia de repetición de pulsos ("Pulse Repetition Frequency"), PRF de ahora en adelante, característica para este tipo de láser es de 1 kHz, aunque la especificación permite el uso de una PRF como máximo de 5kHz. La PRF hace referencia al número de pulsos repetidos en una unidad específica de tiempo, en este caso pulsos/segundo. Este parámetro es intrínseco del propio láser y controlable gracias al software L-Win. Dicho software nos permite un rango de aplicación de frecuencia de pulsos láser que va desde 1 Hz hasta 5 kHz.

Una medida relacionada con la PRF es el ancho de pulso, el cual indica la cantidad tiempo en el que el láser está irradiando energía durante cada pulso. En la *Figura 17* se observa el test realizado en la empresa proveedora del láser para determinar la potencia externa medida con una termopila en función de la intensidad aplicada por el láser, a una PRF fija de 1 kHz. Además se tiene en cuenta la evolución del ancho de pulso en cada momento.

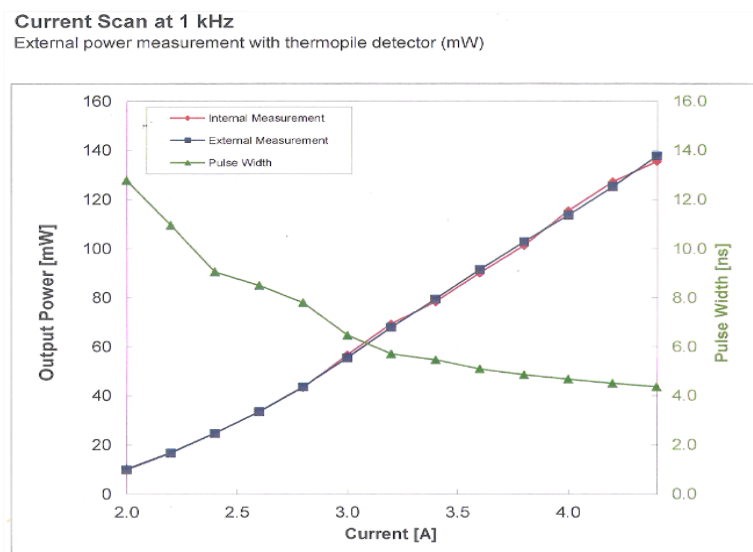


Figura 17: Gráfica Potencia-Ancho de pulso VS Intensidad a 1kHz, Newport.

Como se puede observar en la *Figura 17*, el ancho de pulso varía 8 nanosegundos a lo largo de todas las mediciones realizadas de la potencia en función de la Intensidad a 1 kHz. Como se verá más adelante, esto puede afectar a la suposición previa de que fijando la frecuencia y el tiempo de exposición de la muestra al haz láser y variando únicamente la intensidad aplicada (y en consecuencia la energía por pulso), se variarán únicamente el número de pulsos aplicados sobre la muestra.

A medida que se aumenta la intensidad aplicada en el láser manteniendo la frecuencia en un valor fijo, la potencia emitida por el mismo también se verá incrementada. Por otra parte, el ancho de pulso se comporta de manera inversa, disminuyendo a medida que la intensidad aplicada aumenta.

2.4.2 Intensidad de corriente

La intensidad de corriente [A], al igual que la frecuencia de repetición de pulsos, es un parámetro intrínseco y controlable en los láseres de pulsos ultracortos, en nuestro caso del Explorer One 349 nm.

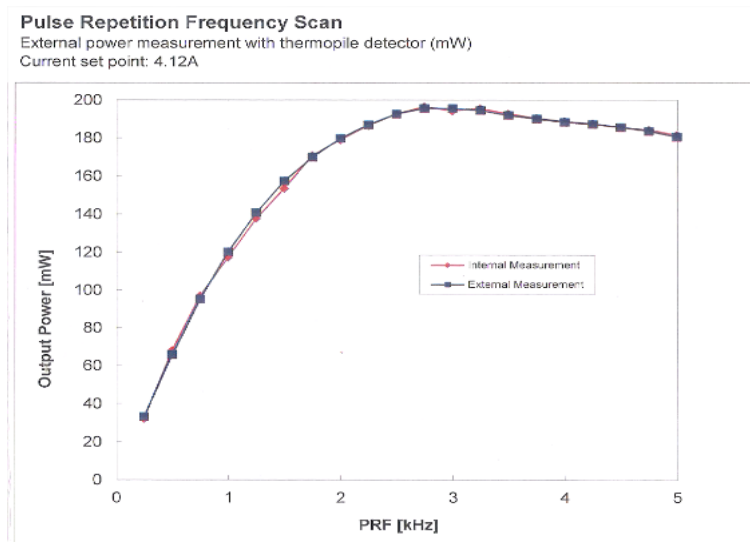


Figura 18: Gráfica Potencia VS PRF a 4,12 A, Newport.

Como se puede apreciar en la *Figura 18*, manteniendo el valor de la intensidad fijo (4,12 A), la potencia proporcionada por el láser aumenta conforme se incrementa la frecuencia de repetición de pulso (PRF) hasta un valor determinado de frecuencia (aproximadamente 3kHz), a partir del cual la potencia emitida comenzará a disminuir poco a poco. El software L-Win permite aplicar una intensidad de corriente que varía desde 1 A hasta 4,41 A.

Una vez conocido el comportamiento de los dos parámetros intrínsecos del láser, se diseñarán los experimentos en base a ambos parámetros, para ver la repercusión en las muestras de 3Y-TZP. Antes de eso se debe realizar la hipótesis de si el número de pulsos aplicados varia manteniendo frecuencia y tiempo de exposición de la muestra fijos con la variación de la intensidad en función del ancho de pulso.

2.4.3 Hipótesis número de pulsos

Al variar los parámetros de Intensidad o Frecuencia de pulsos también variamos el ancho de pulso. No obstante, durante la realización de los ensayos y el análisis de los resultados se asume la hipótesis de que al variar frecuencia y manteniendo el tiempo de exposición de las muestras al haz láser constante, se consigue variar únicamente el número de pulsos aplicado sobre la muestra. Con esta hipótesis se intenta demostrar que el ancho de pulso, al ser del orden de pocos nanosegundos, no afectará en gran término a la longitud de difusividad térmica.

Para ello se deben tener en cuenta el τ_{\max} y τ_{\min} propios del láser Explorer One 349 nm, que se pueden encontrar en la hoja técnica del mismo. La hoja técnica nos indica que el ancho de pulso para una frecuencia de 1 KHz debe ser como máximo de 5 ns. Además, sabiendo que para una temperatura de 25°C el coeficiente de difusividad térmica es de $1,15 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ [24], se pueden realizar dos cálculos de longitud de difusividad térmica utilizando la ecuación (6), uno con un ancho de pulso mínimo de 1 ns y otro con el máximo ancho de pulso permitido por el láser, 5 ns:

- $L_{T \min} (\tau_{\min} = 5 \text{ ns}) = 117,4 \text{ nm}$
- $L_{T \max} (\tau_{\min} = 1 \text{ ns}) = 67,82 \text{ nm}$

Se observa que la diferencia entre la longitud máxima de difusividad térmica y la mínima es de apenas 50 nm ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mm}$) aproximadamente, por lo que se puede afirmar que esta variación no afectará en gran manera al análisis de los resultados si se asume que durante todo el proceso el número de pulsos no variará en función de la intensidad manteniendo frecuencia por pulso y tiempo de exposición de la muestra constantes.

2.5 Montaje experimental

Para poder realizar los ensayos y obtener unos buenos resultados es imprescindible establecer un buen “set-up” o puesta a punto de todo el sistema óptico-mecánico en conjunto con el láser.

El montaje óptico-mecánico consta de las siguientes partes, y cada una de ellas se puede encontrar en el esquema del montaje presente en la *Figura 19*:

- (a) Láser Explorer One 349 nm
- (b.1) – (b.2) 2 espejos reflejantes
- (c) 1 lente convergente plano-cóncava con recubrimiento antireflejante. [34]
- (d) 3 mesas micrométricas
- 1 mesa óptica
- Tornillos de diversas métricas.
- Muestras 3Y-TZP

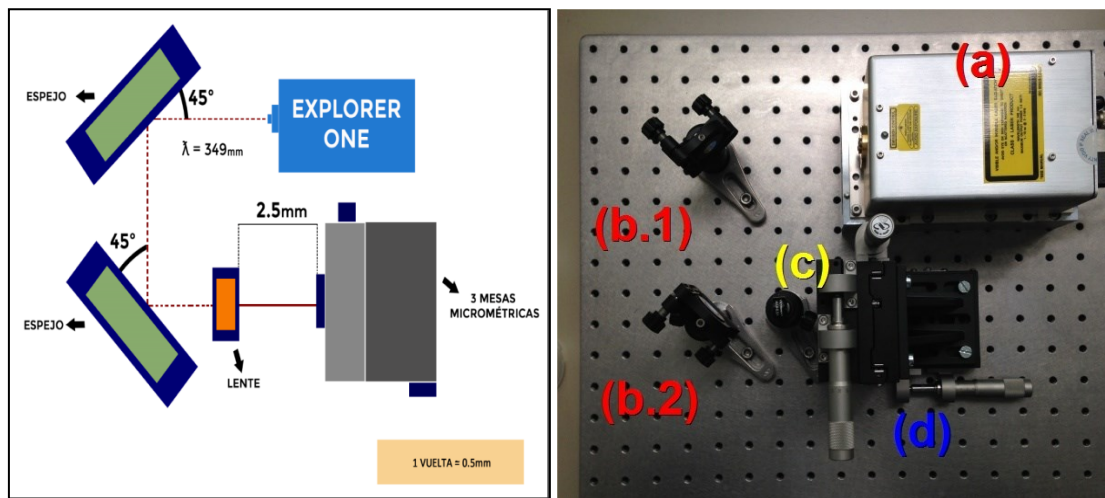


Figura 19: (a) Set-Up teórico para ensayos Láser, (b) Set-Up práctico.

2.5.1. Montaje Óptico

Como se intuye en la *Figura X*, el haz láser debe pasar por los 2 espejos al salir por la apertura láser. Ambos espejos deben formar ángulos de 45° con la línea del haz, para así desviar la trayectoria de este y situarlo en una dirección opuesta a la inicial.

Seguidamente, después de pasar por el segundo espejo, el haz atravesará una lente convergente para así focalizarse y aumentar su densidad de energía de manera considerable, aspecto imprescindible para obtener unos resultados fiables.

El punto focal, aquel donde se obtiene el máximo de densidad de energía, se encuentra a una distancia teórica de 2,5 cm en línea recta desde la propia lente. Es importante mantener limpios todos los componentes ópticos para evitar difracciones o reflexiones del haz láser, especialmente en la lente con recubrimiento anti reflectante, ya que dicho recubrimiento puede eliminarse o dañarse si no se hace un uso apropiado de guantes.

2.5.2. Montaje Mecánico

Las 3 mesas micrométricas generan 3 grados de libertad, permitiendo mover las muestras en los ejes X, Y, Z. Teniendo en cuenta que cada vuelta de la rosca micrométrica equivale al desplazamiento de 0,5 mm en la dirección en la que nos movamos, el sistema tendrá la capacidad de poder irradiar las muestras con el haz en una zona determinada de la superficie.

IV. Parámetros experimentales

4.1. Diseño experimental

Para ensayar las muestras con pulsos láser, se deberán diseñar los experimentos en base a la modificación de las variables implícitas en el proceso, en este caso los parámetros intrínsecos y extrínsecos de láser.

Primeramente, se deben tener en cuenta cuales son los parámetros controlables mediante el software L-Win, es decir, los parámetros intrínsecos del láser. Como se ha comentado anteriormente, dichos parámetros son la intensidad de corriente proporcionada por el diodo (A) y la frecuencia de repetición de pulsos (Hz). Ambos parámetros afectan en última instancia a la energía por pulso (μ J) proporcionada por el láser Explorer One, como se ha establecido en el apartado de parámetros láser.

En cuanto a los parámetros extrínsecos del láser, los únicos factores controlables son el tiempo de exposición de la muestra (s), y la distancia focal de la muestra a la lente.

Teniendo en cuenta que la cantidad de factores y el número de niveles que alcanza cada factor, generar una matriz de ensayos implicaría un elevado número de experimentos, por lo que se descarta esta vía.

Por lo tanto el diseño de experimentos se basará en la utilización de 3 ejes principales como factores de ensayo, que son: intensidad de corriente, número de pulsos (tiempo de exposición-frecuencia) y distancia focal.

4.2. Parámetros de ensayo

4.2.1. Intensidad de corriente

Para el primer bloque de ensayos se decide variar uno de los tres ejes anteriormente mencionados, la intensidad de corriente. Por lo tanto, se fijan los factores de número de pulsos y distancia focal. Teniendo en cuenta que el rango de intensidad de corriente permitida por el software L-Win varía de 0 hasta 4,41 A, se decide variar la intensidad en un rango de $\pm 0,25$ A. Por otro lado, el número de pulsos y la distancia focal se fijarán en un valor que se establecerá posteriormente en el apartado de métodos experimentales.

4.2.2. Número de Pulsos – Frecuencia de pulsos

Como se ha comentado anteriormente, mediante la combinación de la frecuencia de pulsos y el tiempo de exposición de la muestra se podrá controlar el número de pulsos que se aplicarán sobre la muestra (según la hipótesis ya argumentada). Por lo tanto, otro bloque de los ensayos constará de la variación del número de pulsos, fijando en este caso intensidad de corriente y distancia focal. Esta variación se conseguirá mediante la fijación del tiempo de exposición de la muestra (s) y manteniendo un grado de libertad en la frecuencia de pulsos aplicada por el láser, que permite un rango de aplicación que va desde 1 Hz hasta 5000 Hz.

4.3. Patrón de ensayo

Al no tener la ayuda de un escáner para el escaneo superficial de la muestra para así poder generar un patrón de interferencia del haz láser para la formación de los cráteres, se deberán utilizar las mesas micrométricas para establecer un patrón de ensayo y así tener mayor facilidad para analizar los resultados.

Las mesas micrométricas proporcionan una precisión de centésimas de milímetro, por lo que una vuelta de la rosca micrométrica equivale a un desplazamiento del eje correspondiente a cada mesa de 0,5 mm. Mediante el control de las 3 mesas micrométricas y por lo tanto de los ejes X, Y y Z, se establece el siguiente patrón para la realización de todos los cráteres superficiales:

- Teniendo en cuenta que la superficie de la muestra tiene una geometría redonda, se realizan 5 cráteres con exactamente las mismas condiciones de ensayo alineados, es decir, desplazando únicamente el eje X en una dirección y aplicando las mismas condiciones de ensayo para la inducción de los 5 cráteres.
- Entre cada cráter situado en una misma línea imaginaria de cráteres alineados (eje horizontal X), se dejará una distancia de 1'5 mm.
- Entre cada línea de cráteres alineados (eje vertical Y), se dejará una distancia de 1 mm.

Normalmente las dimensiones de todas las muestras no son exactamente iguales, por lo que generalmente se realizarán 5 líneas imaginarias, con 5 cráteres alineados en el eje X en cada una de ellas, con condiciones de ensayo diferentes en cada una de las líneas de cráteres. En la *Figura 20* se esquematiza el patrón de ensayos (a), y el patrón de ensayos de una muestra analizada mediante el uso de un microscopio Confocal (b).

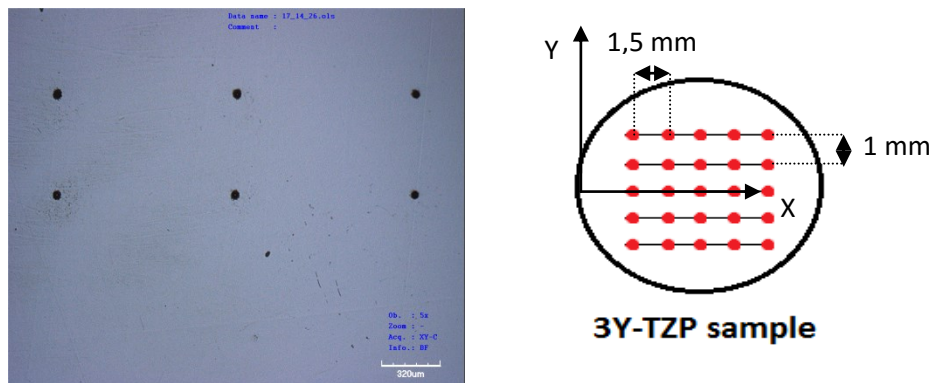


Figura 20: (a) Patrón en muestra 3Y-TZP ensayada, (b) Patrón de ensayo teórico.

V. Técnicas experimentales

5.1. Técnicas de caracterización ópticas

Para el análisis de los resultados obtenidos en los ensayos realizados a lo largo de este Proyecto de Final de Grado se han empleado diversas técnicas de caracterización ópticas. Se barajó la posibilidad de utilizar técnicas de caracterización mecánicas como el perfilómetro o la réplica metalúrgica, pero en ambos casos se descartó su uso ya se intuía una dificultad considerable para la obtención de unos resultados concretos y fiables.

5.1.1. Microscopio Óptico

El uso del microscopio óptico se ha limitado únicamente a la fase inicial de este proyecto, para tener unas primeras impresiones sobre las geometrías características de los cráteres. De hecho, estas geometrías al final confirman si el set-up óptico es correcto o no, por lo que el uso del microscopio óptico se ha limitado en cierta manera a la comprobación que tras la realización de cada ensayo el set-up haya sido el adecuado, teniendo la confirmación que la geometría del cráter es la adecuada.

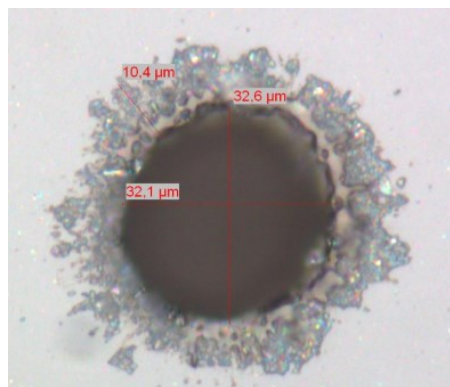


Figura 21: Cráter realizado con un Set-Up correcto y caracterizado con un Microscopio Óptico.

En la *Figura 21* podemos observar un cráter caracterizado con un microscopio óptico con una geometría superficial circular casi perfecta. Esto indica una buena preparación del set-up para la realización de los ensayos.

5.1.2. Microscopio Confocal

Los microscopios confocales emplean una técnica óptica de imagen para incrementar el contraste y reconstruir imágenes tridimensionales utilizando un “pinhole” especial para eliminar la luz desenfocada o los destellos de la lente en especímenes que son más gruesos que el plano focal.

El “pinhole” es una abertura localizada delante del fotomultiplicador que evita el pasaje de fluorescencia de las regiones de la muestra que no están en foco. La luz que proviene de regiones localizadas por encima o por debajo del plano focal no converge en el “pinhole” y por lo tanto no es detectada por el fotomultiplicador.

El láser emitido se refleja en un espejo dicróico, y escanea la muestra en el plano de foco, provocando la fluorescencia del fluorocromo, que emite fotones en el mismo plano focal. Estos fotones atraviesan el espejo dicróico y llegan al fotodetector, después de haber atravesado el pinhole del detector. Las emisiones de fluorescencia que ocurren en puntos por encima y por debajo del plano focal, no son confocales con el pinhole del detector y por lo tanto son bloqueados por éste. Seguidamente, la luz ingresa en el fotomultiplicador que la convierte en una señal eléctrica. Para formar la imagen del plano focal Z y así escanear imágenes tridimensionales, el láser escanea la superficie de la muestra en los planos X-Y, para después escanear otro plano focal y proceder de nuevo al escaneo en dichos planos, obteniendo así una serie de cortes de la muestra. La obtención de secciones ópticas más o menos gruesas dependerá de una combinación entre el diámetro del diafragma de detección, la apertura numérica del objetivo y la longitud de onda de la luz utilizada.

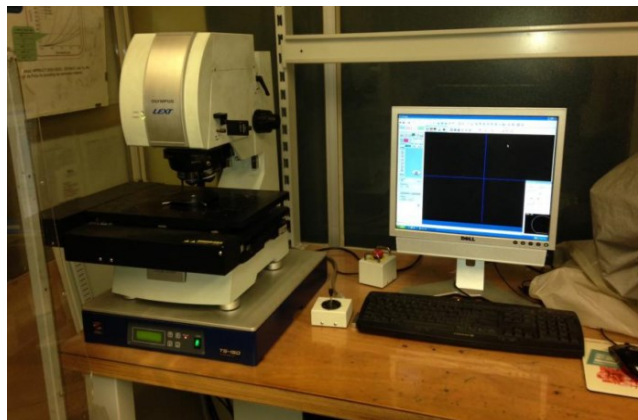


Figura 22: Microscopio Láser Confocal, Ciefma, ETSEIB (UPC)

En la *Figura 22* se puede apreciar el Microscopio Laser Confocal Olympus utilizado para el análisis de resultados de las muestras ensayadas a lo largo de este Proyecto de Final de Grado. Con la ayuda del software LEXT OLS integrado en el ordenador anexo al microscopio, se podrá realizar la caracterización de las muestras ensayadas. Durante la realización de este proyecto se recibe una pequeña formación por parte de los técnicos de laboratorio para la utilización de dicho microscopio.

En la presentación de los resultados extraídos de los ensayos, aquellas imágenes que hayan sido tomadas con un Microscopio Confocal se indicarán con las siglas “LSCM” (Laser Scanning Confocal Microscopy).

5.1.3. Interferómetro

Es un instrumento de caracterización óptica que emplea la interferencia de ondas lumínicas constructivas y destructivas para medir con gran precisión longitudes de onda de la misma luz. Se utilizan dos haces de luz que recorren dos trayectorias ópticas distintas, determinadas por un sistema de placas y espejos, que finalmente convergen para formar un patrón de interferencia de máximos y mínimos.

Para el caso de este Proyecto de Final de Grado, se empleará el interferómetro para la medición de diámetros y profundidades de cráter. En la *Figura 23* se observa el funcionamiento de un interferómetro y el Interferómetro utilizado en el CRnE (Centre for Research in nanoEngineering), y en *Figura 24* se establece el principio en el que está basado el interferómetro, que es la interferencia de ondas constructivas y destructivas.

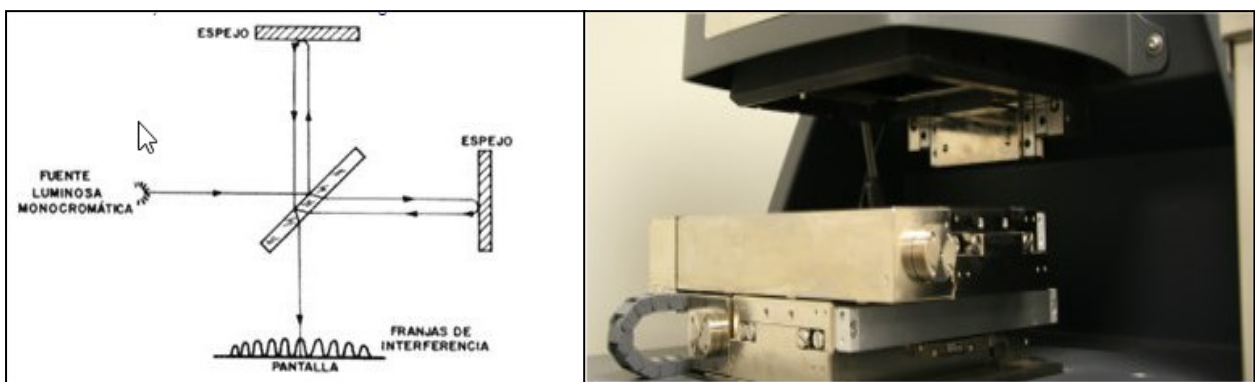


Figura 23: (1) Funcionamiento del interferómetro, (2) Interferómetro Veeco Wyko 9300NT del CRnE.

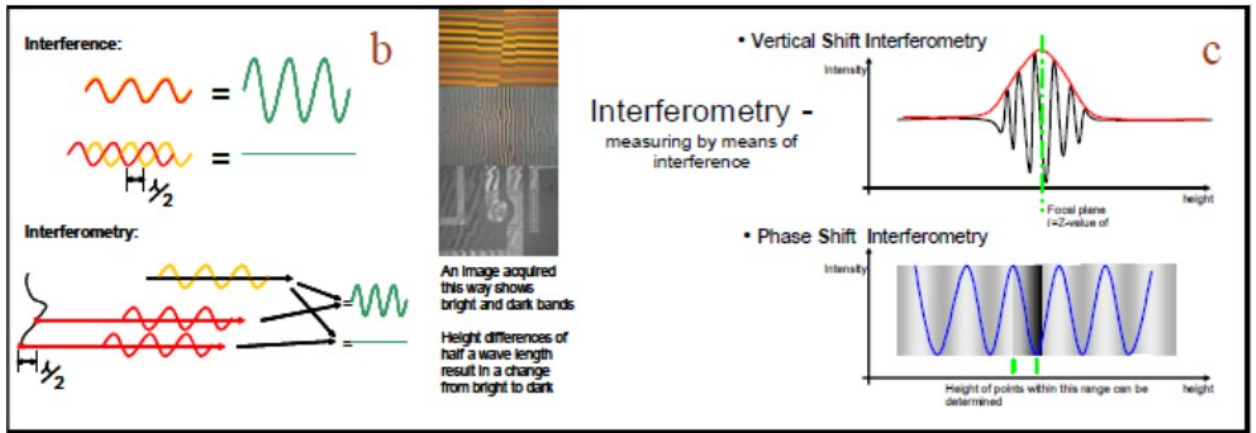


Figura 24: Principio de Interferometría.

La interferometría se basa en el fenómeno de la interferencia de ondas, que se produce cuando dos ondas electromagnéticas de la misma frecuencia y síncronas se superponen sobre una pantalla. Esto solo es posible prácticamente si la fuente de luz que genera las dos ondas es exactamente la misma. Otra manera de generar las ondas constructivas es mediante la separación de un mismo haz de luz que proviene de una única fuente luminosa. Esto se consigue mediante la división de amplitud de la onda o mediante la división del frente de onda. [28]

Los dos modos de trabajo principales que permite el interferómetro son la interferometría de desplazamiento de fase (PSI), que permite la medición de topografías para superficies poco rugosas con una resolución nanométrica, y la interferometría de escaneo vertical (VSI o “Vertical Scanning Interferometry”), que a partir de luz blanca permite analizar la topografía de superficies un poco rugosas.

No existe inconveniente en utilizar el modo VSI, ya que la 3Y-TZP presenta una buena reflexividad de las ondas electromagnéticas.

Existe un inconveniente en el uso del interferómetro para el análisis de las profundidades de los cráteres, y es que si estos son muy pronunciados, es decir, el ángulo que forman sus paredes con la superficie de la muestra es cercano a 90° , la dificultad para reflejar las ondas electromagnéticas sobre las paredes del cráter para así generar un perfil 3D será muy elevada.

A continuación se recogen en la *Tabla 3* los parámetros a tener en cuenta y los requisitos que deben cumplir las muestras para el uso de un modo u otro.

Tabla 3: Requerimientos de uso de los modos del interferómetro.

	VSI (Vertical Scanning Interferometry)	PSI (Phase Shifting Interferometry)
Rango	$3 \cdot 10^{-6} - 10$ [mm]	0,1 - 135 [nm]
Fuente	Luz Blanca (LED)	Luz Verde ($\lambda = 535\text{nm}$)
Tiempo	5-30 seg. / medida	< 1 seg. / medida
Requerimientos de muestra	Reflexiva (3Y-TZP)	Reflexiva
Ruido	A mayor saturación de luz más datos	Muy poco ruido

5.1.4. SEM-EDX

Para el análisis de resultados en los ensayos realizados sobre las muestras de 3Y-TZP ensayadas se ha usado también un microscopio electrónico de barrido, también conocido en inglés como “Scanning Electron Microscopy” (SEM).

El microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM, por *Scanning Electron Microscope*), es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Dicho microscopio ha sido facilitado por el Centro de Investigación para la Nanoingeniería (CRnE de ahora en adelante), y su utilización ha sido supervisada por la estudiante de doctorado Erica Roitero. En la *Figura 25* se observa el microscopio SEM utilizado para el análisis de una serie de muestras que se especificarán en el apartado de resultados experimentales.

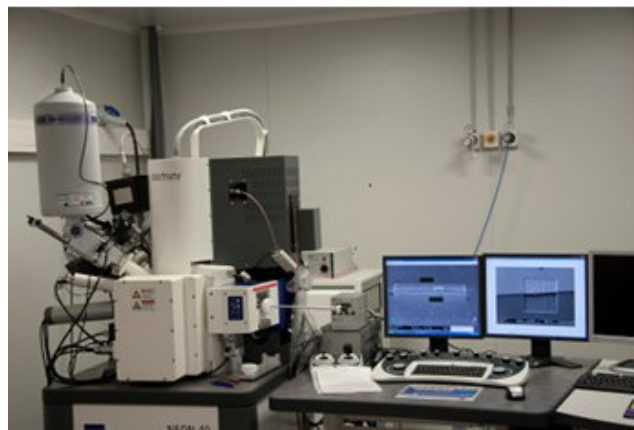


Figura 25: SEM/EDX CRnE.

En este caso, el equipo combina la técnica SEM con EDX (Energy Dispersive X-Ray). La técnica de microscopía electrónica de barrido combinada con la espectroscopia dispersiva de rayos X (SEM/EDX) es de las más conocidas y mayoritariamente utilizada como técnica de análisis superficial y microestructural. Se consiguen imágenes de alta resolución de la topografía superficial, con excelente profundidad de campo, mediante el uso de un haz de electrones primario (a diferencia de los microscopios ópticos que utilizan un haz de fotones).

Los electrones primarios penetran en la superficie de la muestra con una energía que oscila entre 0,5 y 30 kV, generando así electrones de baja energía secundarios, creados a partir de la energía que pierden los electrones primarios al interactuar con los átomos de la muestra.

La intensidad de estos electrones secundarios varía en función de la topografía superficial de la muestra analizada. Por lo tanto, se puede obtener una imagen de la superficie de la muestra mediante la medición de la intensidad de los electrones secundarios en función de la posición del haz de electrones de barrido primarios. Se puede lograr una gran resolución espacial debido a que el haz de electrones primario puede ser concentrado en un diámetro muy pequeño ($<10\ \mu\text{m}$).

Además de los electrones secundarios de baja energía, debido al bombardeo de electrones primarios sobre la muestra se generan electrones rebotados (“backscattered”) y rayos X. Debido al bombardeo de electrones primarios sobre la muestra se generan electrones rebotados (“backscattered”) y rayos X. La intensidad de los electrones rebotados se correlaciona con el número atómico del elemento en el propio volumen de la muestra. Por tanto, se puede obtener información cualitativa en este proceso. El análisis de los rayos X característicos generados durante el bombardeo de los electrones primarios (EDX) proporciona información cuantitativa. Esta información se recoge a partir de un análisis espectrográfico de la muestra. [30]

En el apartado de Resultados Experimentales se conocerá que muestras se han preparado para realizar una sesión de Microscopía Electrónica de Barrido.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

I. Preparación de muestras

Todas las muestras preparadas serán de zircona tetragonal poli-cristalina estabilizada con un 3% de itria (3Y-TZP).

El requisito indispensable es que dichas muestras presenten una superficie espejo a la hora de tratarlas con láser, para así facilitar el análisis mediante métodos de caracterización ópticos.

Todo el proceso de preparación consta de 4 etapas, que son en este orden respectivamente: compactación de polvo, sinterizado, corte, desbaste y pulido.

1.1. Compactación de polvos

La primera etapa consiste en compactar en frío polvos de 3Y-TZP mediante el uso de una prensa isostática. TOSOH es el proveedor de los polvos [36], los cuales poseen un certificado de análisis de la composición química realizado por el propio proveedor que se puede observar en el anexo y que queda resumido en la *Tabla 4*.

Tabla 4: Composición química polvos 3Y-TZP TOSOH.

Espécimen	Especificación	%wt
Y ₂ O ₃	$4,95 \leq x \leq 5,35$	5,28
Al ₂ O ₃	$0,15 \leq x \leq 0,35$	0,251
SiO ₂	$x \leq 0,02$	$x \leq 0,002$
Fe ₂ O ₃	$x \leq 0,01$	$x \leq 0,002$
Na ₂ O	$x \leq 0,04$	0,013
Ig-Loss	$2,7 \leq x \leq 3,9$	3,42

El método de prensado isostático en frío (en inglés Cold Isostatic Pressing), consiste en rellenar un molde cilíndrico de silicona con los polvos de 3Y-TZP, para después introducirlo en la prensa isostática. El molde se introduce en una cámara, se llena de aceite, el cual ejercerá presión en el molde de manera isostática. Una vez acabado el proceso de prensado isostático en frío, se obtendrá una pieza en verde. La presión ejercida debe ser de 1500 bares, para obtener una poder manejar la pieza en verde sin agrietarse ni romperse, y alcanzar un densidad final después de la etapa de sinterizado.

En la *Tabla 5* se especifica la presión aplicada y el tiempo de mantenimiento de dicha presión.

Tabla 5: Proceso compactación polvos.

P [bar]	500	1000	1500
t [min]	2	2	2

En la *Figura 26* se puede apreciar un esquema del proceso de prensado isostático en frío.

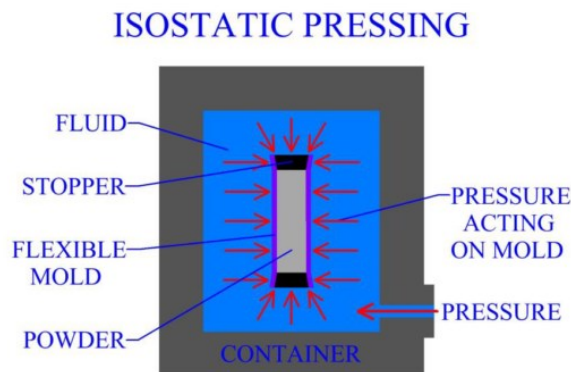


Figura 26: Método de prensado isostático. (Extraído de [38])

1.2. Sinterizado

La siguiente etapa en el proceso de preparación de muestras corresponde a la del sinterizado en estado sólido. El objetivo es la densificación homogénea de la pieza en verde mediante la aplicación de un tratamiento térmico. Con este proceso conseguimos una reducción de la porosidad y la consolidación de los enlaces entre las partículas.

Para este proceso se utiliza un horno tubular el cual permite la introducción de varias piezas en verde y el uso de un programa el cual posibilita la introducción del tratamiento térmico deseado.

El proceso físico del sinterizado consta de tres fases:

Etapa inicial:

- Reordenamiento de las partículas para aumentar los puntos de contacto.
- Formación del cuello, con unión de puntos de mayor energía superficial.

Etapas Intermedia:

- Contracción del volumen.
- Crecimiento del cuello.
- Formación de bordes de grano en los puntos de contacto.
- Crecimiento de grano.

Etapas final:

- Crecimiento de grano. Este crecimiento implica la eliminación de la porosidad hasta su completa eliminación.
- Densidad > 95% de la teórica.

En la *Figura 27* se esquematiza la evolución de la microestructura de la pieza durante el proceso de sinterizado.

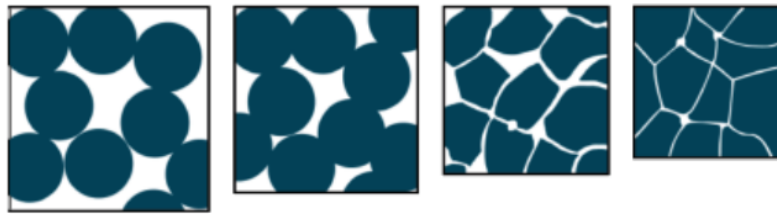


Figura 27: Microestructura durante las etapas de sinterizado. (1) Pieza en verde, (2) Etapa inicial, (3) Etapa intermedia, (4) Etapa final.

Después del proceso de sinterizado se puede apreciar una disminución de las dimensiones de la pieza en verde, debido a la contracción del volumen generada por la difusión de los átomos presente en el proceso. En la *Figura 28* se incluye la rampa aplicada para el sinterizado de todas las muestras preparadas.

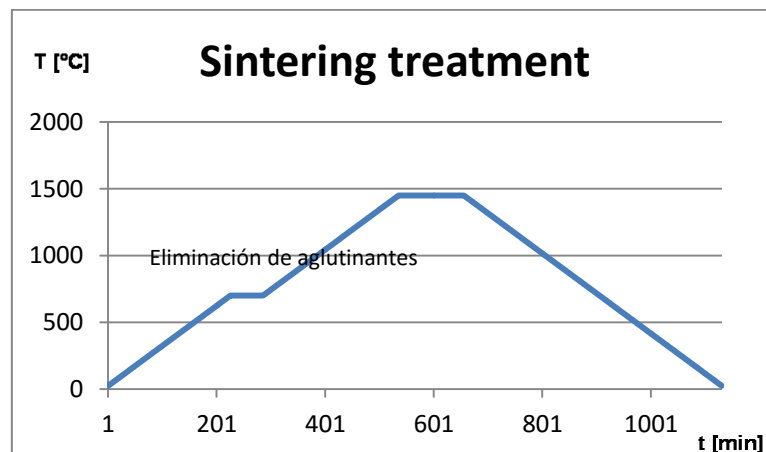


Figura 28: Rampa de sinterizado.

La rampa de sinterizado consta de 5 fases:

1. Se aplica una rampa positiva de calentamiento de 3°C por minuto, hasta llegar a una temperatura de 700°C.
2. Se mantienen las piezas a 700°C durante 1 hora (60 minutos). Las dos primeras etapas permiten eliminar los aditivos orgánicos presentes en los polvos 3Y-TZP (también conocidos como aglutinantes).
3. Se aplica otra rampa positiva de calentamiento de 3°C por minutos, hasta llegar a una temperatura de 1450°C (Temperatura de sinterizado).
4. Se mantienen las piezas a 1450°C durante 2 horas.
5. Se dejan enfriar las piezas con una rampa negativa teórica de -3°C por minuto.

1.3. Medida de densidad

Para medir la densidad final de la pieza y comprobar que se alcanza el 95 % de la densidad teórica se emplea el principio de Arquímedes.

Basándose en este principio, realizamos el cálculo de la densidad de las piezas sinterizadas con la ayuda de una balanza de precisión. Para realizar las mediciones se utiliza una balanza de precisión (0,00001 g) que dispone de un programa para el cálculo automático de la densidad en función de los pesos de la barra de 3Y-TZP seca y la misma barra sumergida en agua destilada.

En la *Tabla 6* se anotan los diversos pesos de las diferentes barras 3Y-TZP ya sinterizadas, su densidad y la presión a la que han sido compactados los polvos para la obtención de la pieza en verde.

Tabla 6: Resultados del método de Arquímedes.

Barra	Masa Seca [g]	Masa Mojada [g]	Densidad [g/cm ³]	% Densidad Teórica (%)
1	11,588 ± 0,02	9,681 ± 0,006	6,052 ± 0,001	99,21
2	12,306 ± 0,001	10,276 ± 0,007	6,040 ± 0,001	99,02
3	5,852 ¹ ± 0,01	4,889 ± 0,002	6,054 ± 0,001	99,25
4	6,763 ± 0,01	5,649 ± 0,004	6,048 ± 0,002	99,15

¹ Para las dos primeras barras se ha medido la densidad en base a la barra ya sinterizada y sin cortar, pero en las dos últimas se ha medido la densidad sobre media barra ya cortada, de ahí la diferencia de pesos entre las dos primeras y las dos últimas barras.

Teniendo en cuenta que la densidad teórica de la 3Y-TZP es de $6,1 \text{ g/cm}^3$, en base a los resultados obtenidos basándonos en el principio de Arquímedes y resumidos en la *Tabla 8*, se puede concluir que se obtendrán unas propiedades mecánicas óptimas para todas las muestras preparadas a partir de esas barras.

1.4. Corte en discos

Se procede al corte de las barras 3Y-TZP para la obtención de discos de un espesor de 2 mm aproximadamente. Para ello se utiliza una cortadora automatizada CNC STRUERS Accutom-50 (control numérico por computadora) para cortar todas las barras ya compactadas y sinterizadas. Para cortar circona, debido a su elevada dureza, es necesario utilizar un disco de corte de diamante y una mezcla de agua con aceite como medio lubricante.

Durante todo el proceso se ha empleado el mismo programa de corte, siendo éste el siguiente:

- Velocidad de avance = $0,02 \text{ mm/s}$
- Nº cortes = 20 (Barra de longitud aproximada de 70 mm. No siempre se han cortado las barras enteras de una sola vez, si no que se ha demorado el corte total de la barra en varias tandas).
- Espesor = $1,95 \text{ mm}$
- Giro = 3200 rpm
- Fuerza = Baja
- Tiempo estimado = 167 minutos

En total se cortan **84 discos** entre las 4 barras sinterizadas de 3Y-TZP, los cuales serán mecanizados superficialmente en el siguiente proceso.

1.5. Preparación de la superficie para el tratamiento láser

Como se ha comentado al inicio de este punto, se requiere de una superficie espejo para poder luego analizar las muestras de 3Y-TZP ensayadas. Para alcanzar este acabado superficial, se siguen los siguientes pasos.

1.5.1. Desbaste

EL primer paso después de cortar la barra de 3Y-TZP en discos es el de desbaste. Este proceso consiste en aplanar la muestra y prepararla para el proceso de pulido. Para este proceso utilizaremos primero una Pulidora manual Mecapol 2B para aplanar las muestras, siguiendo estos pasos:

1. Eliminar los cantos de material sobrante por las dos caras para aplanar la superficie de la muestra a mano, utilizando un plato de desbaste de SiC P80 o P120 (con agua).
2. Medir los discos desbastados con un pie de rey y dividirlos en grupos con el mismo espesor ($\pm 0,1$ mm).
3. Pegar las muestras clasificadas por grupos según el grosor en los cilindros de aluminio (7 muestras por cada cilindro) y dejarlas secar durante una noche.
4. Posteriormente, con la pulidora automática, se sigue aplanando la superficie y reduciendo la rugosidad utilizando paños con medios abrasivos de tamaño inferior a cada paso.

Seguir las indicaciones recogidas en la *Tabla 7*, utilizando a partir de este momento una pulidora automática.

Tabla 7: Etapas de desbaste en pulidora automática.

Disco de desbaste	Velocidad de disco [rpm]	Sentido de giro	Fuerza [N]	Tiempo [min]
MD PIANO 220	300	Contrario	35	5
MD PIANO 500	300	Contrario	35	5

Es importante que después de cada etapa de desbaste, se limpien las muestras con jabón y se utilice ultrasonidos con agua descalcificada durante 5 minutos.

1.5.2. Pulido

Una vez realizado el desbaste, se procede al pulido de la superficie hasta lograr el efecto espejo deseado utilizando pasta de diamante con tamaño inferior a cada paso, como se indica en la *Tabla 8*.

Tabla 8: Etapas de pulido en pulidora automática.

Disco de pulido	Medio de pulido	Velocidad de disco [rpm]	Sentido de rotación	Fuerza [N]	tiempo [min]
MD DAC white	D 30 μ	150	Contrario	10	10
MD DAC blue	D 6 μ	150	Contrario	10	10
MD DAC red	D 3 μ	150	Contrario	5	10
MD DAC red	Silica	150	Contrario	3	7

Al igual que durante el proceso de desbaste, es importante que después de cada etapa de pulido se limpien las muestra con jabón y se utilice ultrasonidos con agua descalcificada durante 5 minutos.

1.5.3. Limpieza de muestras

Finalmente, una vez hemos conseguido eliminar las líneas de pulido para obtener una superficie espejo en todas las muestras, se procede a limpiar mediante el uso de etanol y acetona.

Es importante secar las muestras con etanol y aire presurizado para eliminar el agua restante en las muestras y así prevenir la degradación hidrotérmica sobre estas.

Ahora las muestras ya están preparadas para ser ensayadas con pulsos láser, y para ser analizadas mediante técnicas ópticas.

1.6. Muestras de sección transversal

Después de haber preparado 82 muestras con superficie espejo preparadas para realizar ensayos con pulsos láser, se decide obtener muestras de 3Y-TZP embutidas en baquelita.

La idea de preparar muestras de sección transversales (“cross-section”) radica en la caracterización óptica de los cráteres de manera transversal, para así poder apreciar las profundidades de éstos con mayor facilidad. Para ello, se sigue el siguiente procedimiento esquematizado en la *Figura 29*, y que se explica de manera detallada más abajo.

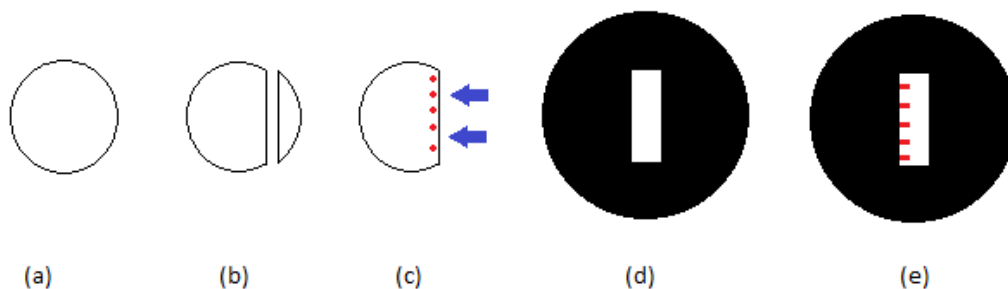


Figura 29: Preparación de muestras de sección transversal.

- (a) Se parte de muestras previamente cortadas en forma de disco, siendo indiferente si se han desbastado y pulido o no, ya que lo que interesará será el uso de la sección transversal de este disco.
- (b) Cortar el disco de manera transversal con la ayuda de la cortadora automática utilizada en el punto 1.4.
- (c) Una vez obtenidos los semidiscos cortados en forma de media luna, inducir mediante pulso láser cráteres en el borde de la zona cortada.
- (d) Una vez se han inducido los cráteres en el borde de la superficie cortada, recubrir toda la muestra con baquelita de manera en que la superficie visible sea la adecuada para poder observar los cráteres de manera transversal. El embutimiento de la muestra en baquelita se realiza con una embutidora STRUERS Labopress para la obtención de probetas de 30 mm, y las condiciones de trabajo idóneas son las siguientes:
 - Temperatura = 150 °C
 - Tiempo calentamiento = 6 minutos
 - Tiempo enfriamiento = 5 minutos
- (e) Finalmente, realizar el mismo tratamiento de desbaste y pulido superficial del punto 1.5 del apartado de preparación de muestras. Desbastar la superficie transversal de la muestras hasta alcanzar a ver las profundidades cráteres con la ayuda de un microscopio óptico. Después, seguir con el proceso de pulido hasta conseguir una superficie espejo para poder analizar de manera correcta dichas profundidades con diversas medidas de caracterización ópticas.

II. Ensayos con pulsos láser

1. Intensidad de corriente

Para el primer bloque de ensayos se someten muestras 3Y-TZP a un tiempo de exposición y frecuencia de pulsos constantes, fijando así el número de pulsos incidentes en la muestra, y modificando como único factor la intensidad de corriente proporcionada por el diodo del láser. Dentro de este bloque se realizarán 3 tipos de ensayos diferentes:

- Modificación de la intensidad manteniendo el tiempo de exposición y frecuencia en 1 segundo y 1 Hz respectivamente, aplicando así 1 pulso sobre la muestra.
- Modificación de la intensidad manteniendo el tiempo de exposición y frecuencia de pulsos constantes en 10 segundos y 1 Hz respectivamente, aplicando así 10 pulsos repartidos en un segundo sobre la muestra.
- Modificación de la intensidad manteniendo el tiempo de exposición y frecuencia de pulsos constantes en 1 segundo y 10 Hz respectivamente, aplicando así 10 pulsos repartidos en 10 segundos sobre la muestra.

En las *Tablas 9, 10 y 11* se recogen los parámetros de ensayo realizados en el bloque 1.

Tabla 9: Parámetros ensayo bloque 1 (a)

BLOQUE 1 (a)								
INTENSIDAD (A)	FRECUENCIA (Hz)	Tiempo exposición (s)	Energía por pulso (μ J)					
			p1	p2	p3	p4	p5	Media (μ J)
4,41	1	1	150,6	151,6	151,6	151,4	151	151,24
4,25			141,5	142,6	141,6	140	140	141,14
4			123,2	123,7	124,3	123,2	123,8	123,64
3,75			108,9	109	108,5	108,5	107,9	108,56
3,5			93,7	94,4	94,3	95,2	95,3	94,58
3,25			79	80,1	80,2	80,6	80,3	80,04
3			64,4	64,8	64,8	64	65,1	64,62
2,75			50	49,7	49,6	48,4	48,3	49,19
2,5			35,9	35,6	35,9	36,1	35,9	35,88
2,25			23,9	23,8	23,6	24,1	23,6	23,80
2			13,1	12,6	13	13,1	12,8	12,92
1,75			5,2	5,2	4,9	4,9	5,1	5,06
1,5			0,7	0,7	0,8	0,6	0,8	0,72

Tabla 10: Parámetros ensayo bloque 1 (b)

BLOQUE 1 (b)									
INTENSIDAD (A)	FRECUENCIA (Hz)	Tiempo exposición (s)	Energía por pulso (μ J)						Energía TOTAL (μ J)
			p1	p2	p3	p4	p5	Media (μ J)	
4,41	10	1	141,1	143,4	141,5	142,7	142,4	142,42	1424,19
4,25			131,7	133,4	132,3	132,7	131,8	132,88	1323,79
4			117,8	117,9	117,4	117,8	117,2	117,62	1176,20
3,75			104,8	103	103,6	104	102,9	103,66	1036,58
3,5			91,1	90,1	90,3	90,2	89,9	90,32	903,19
3,25			76,4	77	76,9	77,2	76,7	76,84	768,40
3			61,7	62,9	62,6	61,7	61	61,98	619,76
2,75			47,3	47,2	48,5	47,3	48,1	47,68	476,77
2,5			34,9	35,6	35,2	35	35,1	35,16	351,59
2,25			23,8	23,8	23,2	23,9	23,6	23,66	236,59
2			13,4	13,5	13,9	13,4	13,2	13,48	134,78
1,75			5,4	5,4	5,6	5,6	5,3	5,46	54,59
1,5			0,8	0,9	0,8	0,8	0,7	0,8	7,97

Tabla 11: Parámetros ensayo bloque 1 (c)

BLOQUE 1 (c)									
INTENSIDAD (A)	FRECUENCIA (Hz)	Tiempo exposición (s)	Energía por pulso (μ J)						Energía TOTAL (μ J)
			p1	p2	p3	p4	p5 ²	Media (μ J)	
4,41	1	10	150,6	151,6	151,6	151,4	151	151,24	1512,4
4,25			141,5	142,6	141,6	140	140	141,14	1411,4
4			123,2	123,7	124,3	123,2	123,8	123,64	1236,4
3,75			108,9	109	108,5	108,5	107,9	108,56	1085,6
3,5			93,7	94,4	94,3	95,2	95,3	94,58	945,8
3,25			79	80,1	80,2	80,6	80,3	80,04	800,4
3			64,4	64,8	64,8	64	65,1	64,62	646,2
2,75			50	49,7	49,6	48,4	48,3	49,19	491,9
2,5			35,9	35,6	35,9	36,1	35,9	35,88	358,8
2,25			23,9	23,8	23,6	24,1	23,6	23,80	238,0
2			13,1	12,6	13	13,1	12,8	12,92	129,2
1,75			5,2	5,2	4,9	4,9	5,1	5,06	50,6
1,5			0,7	0,7	0,8	0,6	0,8	0,72	7,2

² Al realizar los 5 cráteres con exactamente las mismas condiciones se anota el valor de la energía por pulso emitida por el láser Explore One proporcionado por el software L-Win.

2. Número de pulsos – Frecuencia de pulsos

En el segundo bloque de ensayos se someten muestras de 3Y-TZP a pulsos láser con una intensidad de corriente y tiempo de exposición constantes. El único parámetro variado es el de la frecuencia por pulso, siendo esta una variación logarítmica. Con esto, mediante la hipótesis realizada anteriormente, se consigue variar el número de pulsos que inciden sobre la muestra.

En la *Tabla 12* se recogen los parámetros de ensayo utilizados, con la correspondiente energía por pulso utilizada.

Tabla 12: Parámetros utilizados para los ensayos de la variación del número de pulsos.

BLOQUE 2					
Tiempo de exposición (s)	Frecuencia (Hz)	Número de pulsos	Intensidad (A)	Energía por pulso (μJ)	Energía Total (μJ) ³
1	1	1	4,41	146-148	146-148
	2	2		144-146	288-292
	10	10		142-144	1420-1440
	100	100		142-144	14200-14400
	1000	1000		126-128	126000-128000
	5000	5000		40-40,5	200000-202500

Se escoge una escala logarítmica de frecuencia y número de pulsos para poder analizar un rango amplio de aplicación.

Posteriormente, los resultados se analizarán con la ayuda de un microscopio Confocal y un Interferómetro.

³ La energía total aplicada sobre la superficie del láser es proporcional al número de pulsos que se aplicados por el láser.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

I. Cráteres: Diámetros y Profundidades

1. Ensayos Intensidad de Corriente

1.1. Bloque 1 (a)

Una vez realizados los ensayos, se procede a comprobar los resultados obtenidos en cuanto a diámetro y profundidad utilizando las técnicas de microscopia Confocal e interferometría, para que, independientemente de la técnica utilizada, se consigan unos resultados fiables y precisos.

En la *Tabla 13* y *Tabla 14* se establecen los resultados analizados para la misma muestra ensayada mediante dos técnicas de caracterización óptica diferentes, el interferómetro y el microscopio Confocal respectivamente.

Tabla 13: Resultados del análisis interferométrico de las muestras ensayadas en el bloque 1 (a).

INTERFERÓMETRO: f= 1Hz y t= 1 seg.					
Intensidad de corriente (A)	Energía por pulso (μJ)	Diámetro cráter (μm)		Profundidad (μm)	
		Media (μm)	Desv. Estándar (μm)	Media (μm)	Desv. Estándar(μm)
4.41	151,24	21,823	0,567	1,842	0,059
4.25	141,14	21,012	0,508	1,655	0,243
4	123,64	19,864	1,061	1,541	0,091
3.75	108,56	18,502	0,367	1,624	0,031
3.5	94,58	17,480	0,734	1,636	0,016
3.25	80,04	15,368	0,960	1,550	0,201
3	64,62	14,945	0,593	1,473	0,036
2.75	49,19	14,915	0,917	0,929	0,085
2.5	35,88	12,158	0,421	0,611	0,012
2.25	23,80	11,465	0,645	0,288	0,047
2	12,92	0,000	0,000	0,000	0,000
1.75	5,06	0,000	0,000	0,000	0,000
1.5	0,72	0,000	0,000	0,000	0,000

A partir de una intensidad de 2,25 A no se observa ningún cráter sobre la superficie de la muestra ensayada utilizando el interferómetro.

Tabla 14: Resultados del análisis con microscopia Confocal de las muestras ensayadas en el bloque 1 (a).

CONFOCAL f= 1Hz y t= 1 seg.					
Intensidad de corriente (A)	Energía por pulso (μ J)	Diámetro cráter (μ m)		Profundidad (μ m)	
		Media (μ m)	Desv. Estándar (μ m)	Media (μ m)	Desv. Estándar(μ m)
4.41	151,24	21,563	1,171	1,846	0,091
4.25	141,14	21,201	0,759	1,564	0,199
4	123,64	20,787	1,469	1,42	0,135
3.75	108,56	19,595	0,452	1,594	0,113
3.5	94,58	19,072	0,645	1,526	0,027
3.25	80,04	14,621	0,653	1,563	0,194
3	64,62	14,115	1,151	1,644	0,147
2.75	49,19	14,094	0,766	1,069	0,054
2.5	35,88	12,854	1,032	0,778	0,123
2.25	23,80	11,994	0,221	0,361	0,064
2	12,92	0	0	0	0
1.75	5,06	0	0	0	0
1.5	0,72	0	0	0	0

Lo mismo ocurre al analizar las muestra con el Confocal, como se observa en la *Tabla 14*.⁴

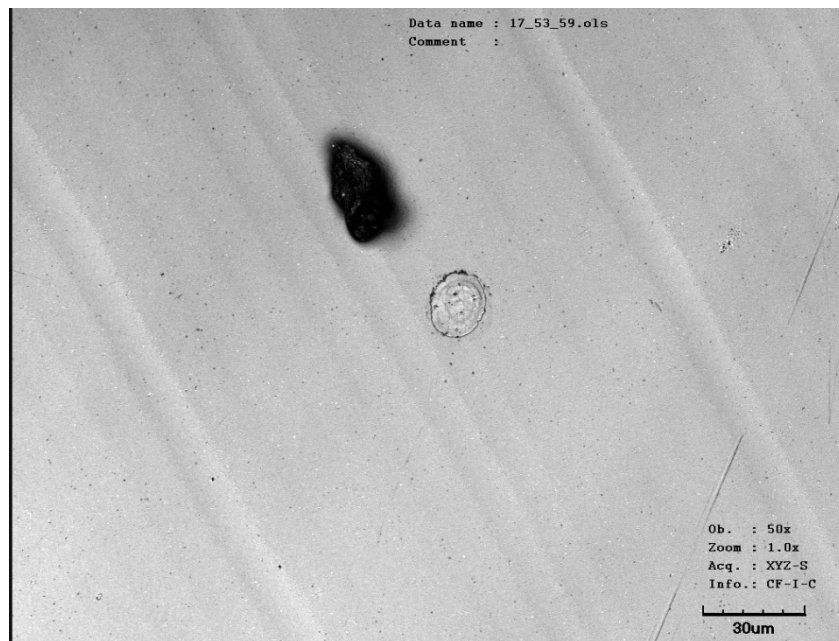


Figura 30: Mínimo daño inducido sobre la superficie de la muestra (LSCM)

En la *Figura 30* se observa el mínimo daño que se induce en la superficie de la muestra, correspondiente a la aplicación de 2,25 A.

⁴ Los resultados entre Confocal e Interferómetro son muy similares, por lo que de ahora en adelante para el cálculo de diámetros y profundidades se decide utilizar el Interferómetro ya que permite una mayor facilidad de cálculo y gestión de los archivos.

1.2. Bloque 1 (b)

Se realiza el mismo proceso que para el análisis de los resultados en el Bloque de ensayos 1 (a), únicamente basándonos en los datos obtenidos mediante el uso del interferómetro, ya que como se ha observado en el bloque 1 (a), los resultados obtenidos entre ambas técnicas de caracterización óptica son muy similares. Los resultados se indican en la *Tabla 15*.

Tabla 15: Resultados del análisis interferométrico de las muestras ensayadas en el bloque 1 (b).

INTERFERÓMETRO: f=10 Hz y t= 1 seg.					
Intensidad de corriente (A)	Energía por pulso (μJ)	Diámetro cráter (μm)		Profundidad (μm)	
		Media (μm)	Desv. Estándar (μm)	Media (μm)	Desv. Estándar(μm)
4,41	142,42	28,616	0,318	5,781	0,503
4,25	132,88	27,328	0,619	5,495	1,492
4	117,62	27,510	0,463	4,948	1,042
3,75	103,66	26,416	0,674	4,781	0,537
3,5	90,32	25,657	0,748	4,487	0,328
3,25	76,84	24,633	0,479	4,445	0,384
3	61,98	24,496	0,421	4,372	0,539
2,75	47,68	23,307	0,261	4,102	0,557
2,5	35,16	22,884	0,260	3,337	0,980
2,25	23,66	21,398	0,896	1,859	0,766
2	13,48	0,000	0,000	0,000	0,000
1,75	5,46	0,000	0,000	0,000	0,000
1,5	0,8	0,000	0,000	0,000	0,000

En la *Figura 31* se observa el mínimo daño inducido en la muestra, correspondiente a la aplicación de 2,25 A y diez pulsos en repartidos en un segundo.

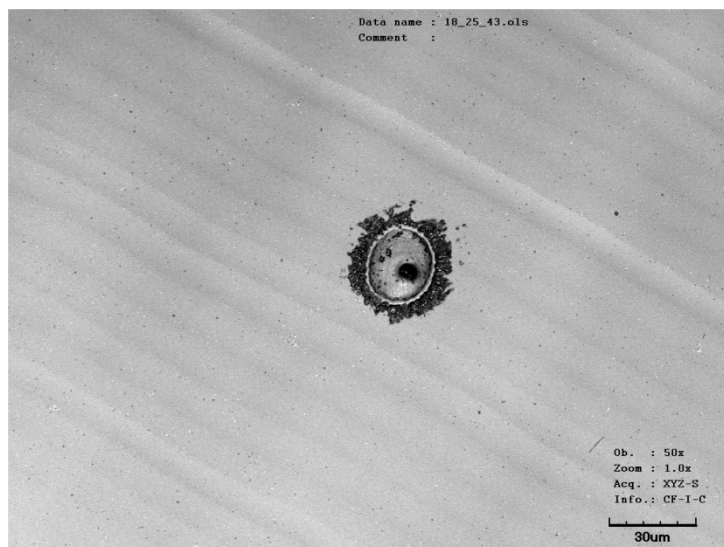


Figura 31: Mínimo daño inducido en la muestra aplicando 2,25 A. (LSCM)

1.3. Bloque 1 (c)

Se realiza el mismo proceso que para el análisis de los resultados en el Bloque de ensayos 1 (b), volviéndose a basar únicamente en los resultados obtenidos mediante el uso del interferómetro.

Los resultados se indican en la *Tabla 16*.

Tabla 16: Resultados del análisis interferométrico de las muestras ensayadas en el bloque 1 (c).

INTERFERÓMETRO: f=1 Hz y t= 10 seg.					
Intensidad de corriente (A)	Energía por pulso (μJ)	Diámetro cráter (μm)		Profundidad (μm)	
		Media (μm)	Desv. Estándar (μm)	Media (μm)	Desv. Estándar(μm)
4.41	142,42	31,818	0,352	6,040	0,168
4.25	132,88	32,051	0,516	5,770	0,578
4	117,62	30,485	0,496	5,621	0,219
3.75	103,66	29,882	0,722	4,787	0,870
3.5	90,32	28,880	0,309	4,704	0,323
3.25	76,84	27,543	0,778	4,522	0,502
3	61,98	26,816	0,509	4,510	0,385
2.75	47,68	26,131	0,431	3,448	0,518
2.5	35,16	24,991	0,293	2,184	0,173
2.25	23,66	0	0	0	0
2	13,48	0	0	0	0
1.75	5,46	0	0	0	0
1.5	0,8	0	0	0	0

En la *Figura 32* se observa el mínimo daño inducido en la muestra, correspondiente a la aplicación de 2,5 A y diez pulsos repartidos en diez segundos.

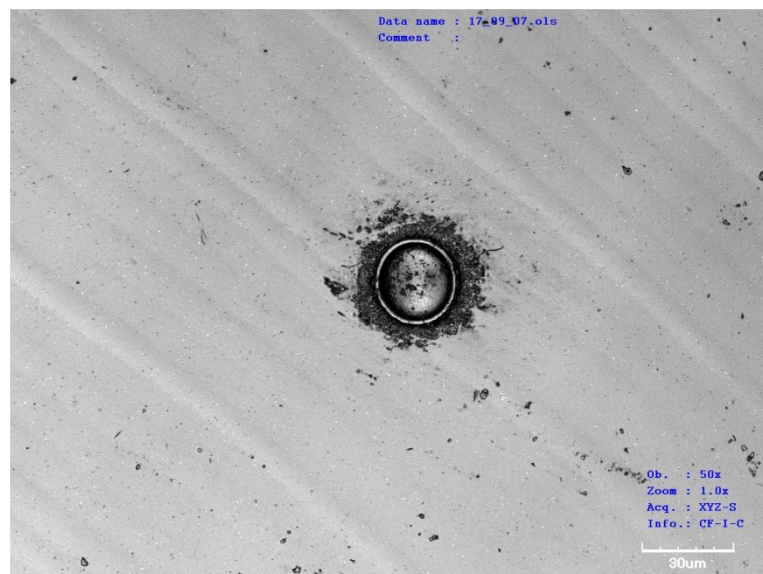


Figura 32: Mínimo daño inducido en la muestra aplicando 2,25 A. (LSCM)

2. Ensayos Número de pulsos – Frecuencia de pulsos

Una vez realizados los ensayos se procede al análisis de los resultados utilizando las técnicas de caracterización ópticas comentadas anteriormente. Para el cálculo de diámetros y profundidades se utiliza interferometría, mientras que para obtener imágenes con buena resolución se utiliza microscopia Confocal.

Con la ayuda del interferómetro y el software “Vision” se caracterizan los parámetros recogidos en la *Tabla 17*.

Tabla 17: Parámetros calculados para los ensayos con variación del número de pulsos aplicado.

Tipo de ensayo	Diámetro cráter Eje X (μm)		Diámetro cráter Eje Y (μm)		Promedio Diámetro (μm)		Profundidad (μm)	
Número de pulsos	Media (μm)	Desv. Estándar (μm)	Media (μm)	Desv. Estandar (μm)	Media (μm)	Desv.Estándar (μm)	Media (um)	Desv. Estándar (μm)
1	25,847	1,479	25,112	1,599	25,476	1,277	2,064	0,193
2	31,341	3,725	33,238	3,606	32,275	3,649	2,724	0,298
10	37,467	1,104	41,979	0,724	39,659	0,776	5,788	0,750
100	36,596	1,027	40,113	0,748	38,314	0,594	19,312	0,227
1000	31,520	2,015	37,556	2,399	34,406	1,775	43,416	8,712
5000	32,522	* 5	36,508	*	34,457	*	*	*

En las *Figuras 33 y 34* de más abajo se puede analizar el comportamiento del diámetro del cráter inducido en la muestra en función del número de pulsos y la energía por pulso aplicada respectivamente. Se puede extraer la conclusión de que el diámetro del cráter inducido se mantiene estable hasta un cierto valor de energía aplicada por pulso, hasta el cual empieza a crecer, para luego llegar a otro valor a partir del cual sufre una caída severa.

Ambos gráficos presentan un comportamiento inverso ya que, al mantener la intensidad de corriente constante, un mayor número de pulsos implica una menor energía por pulso y viceversa. Este hecho se ha demostrado mediante el seguimiento de la energía por pulso que proporciona el software L-Win durante la aplicación de los ensayos láser.

⁵ En el caso de aplicar 5000 pulsos sobre la muestra utilizando 4'41 A, solo se observa un cráter sobre la superficie de la muestra, por lo que no es posible el cálculo de la desviación estándar. Además resulta imposible caracterizar la profundidad tanto con el interferómetro como con el microscopio Confocal.

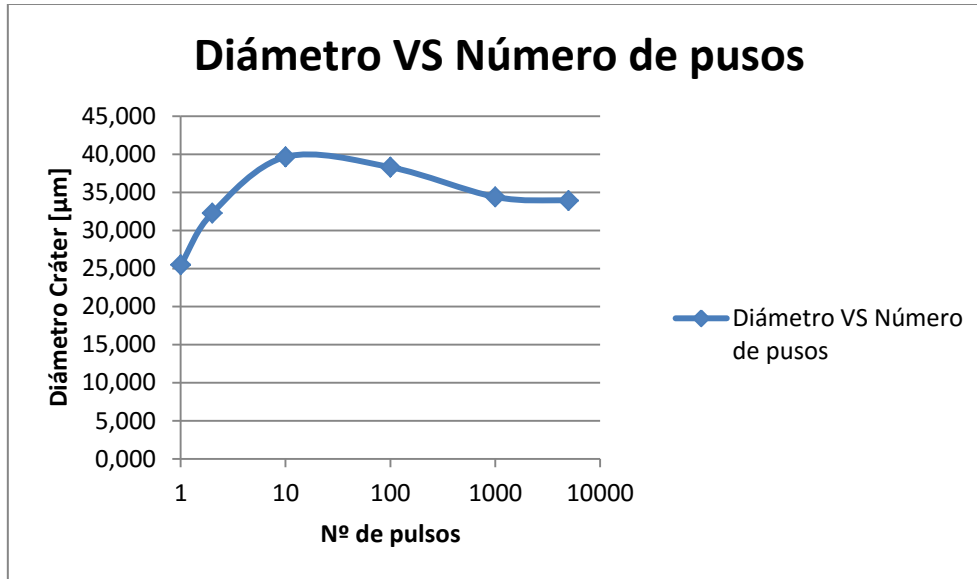


Figura 33: Gráfico del diámetro de los cráteres en función del número de pulsos aplicados sobre la muestra.

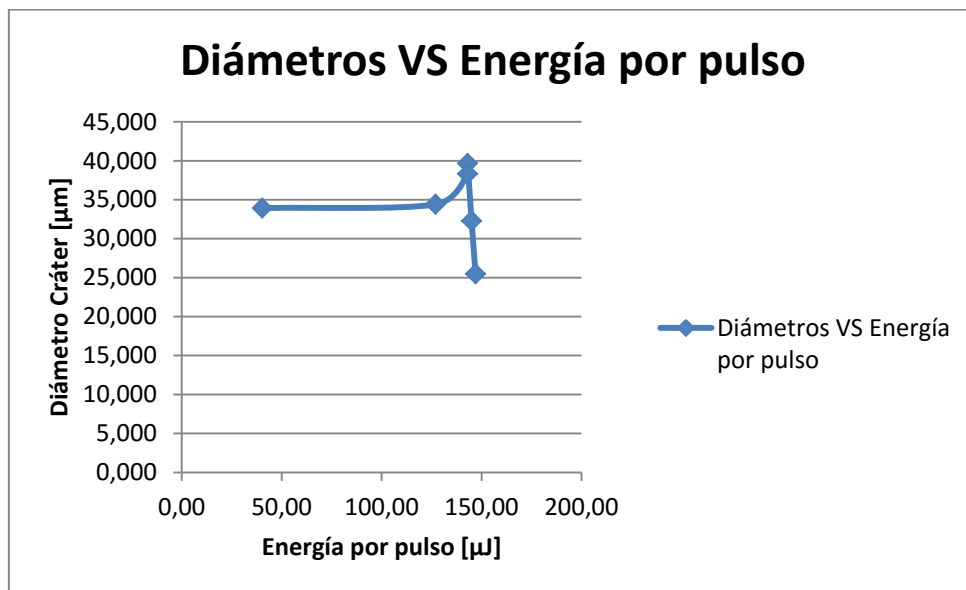


Figura 34: Gráfico del Diámetro de los cráteres en función de la energía por pulso aplicada.

A continuación, en la *Figura 35*, se presentan las imágenes obtenidas mediante microscopia de barrido Confocal de cráteres característicos para cada una de las condiciones aplicadas, inducidos en la superficie de la muestra.

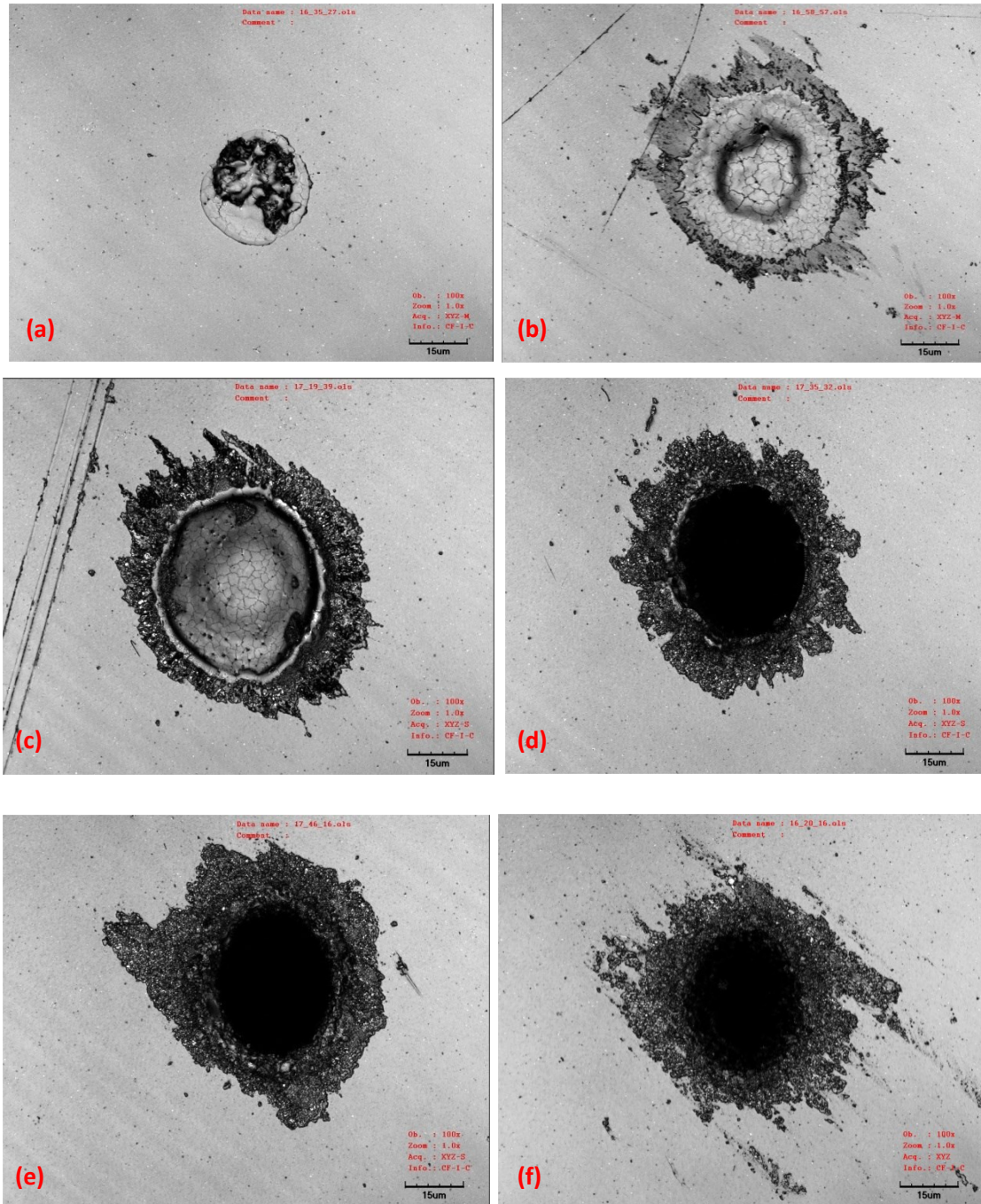


Figura 35: Cráteres inducidos con diferentes número de pulsos en la superficie de una muestra 3Y-TZP a 4,41 A durante 1 segundo de exposición. (a) 1 pulso, (b) 2 pulsos, (c) 10 pulsos, (d) 100 pulsos, (e) 1000 pulsos, (f) 5000 pulsos. (LSCM)

En todos los cráteres, excepto el de 1 pulso, se observa un aro de material alrededor del cráter, el cual puede deberse a la redeposición de material fundido durante la interacción haz-material que es expulsado y recristalizado alrededor de la superficie del cráter.

A partir de los ensayos en los que se proporciona 10 Hz y 4,41 A, es decir, de 142 a 144 μJ por pulso, con un tiempo de exposición de la muestra de 1 segundo, es necesario hacer una restauración de datos utilizando el software “Vision” anexo al interferómetro, ya que la elevada pendiente de las paredes de los cráteres dificultan el análisis de la profundidad de dichos cráteres.

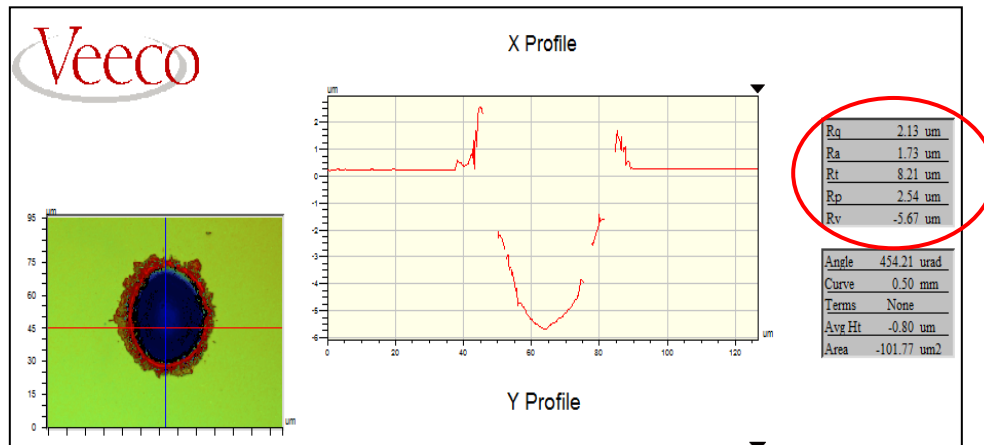


Figura 36: Cráter 10 Hz sin restauración de datos, analizado con Interferómetro.

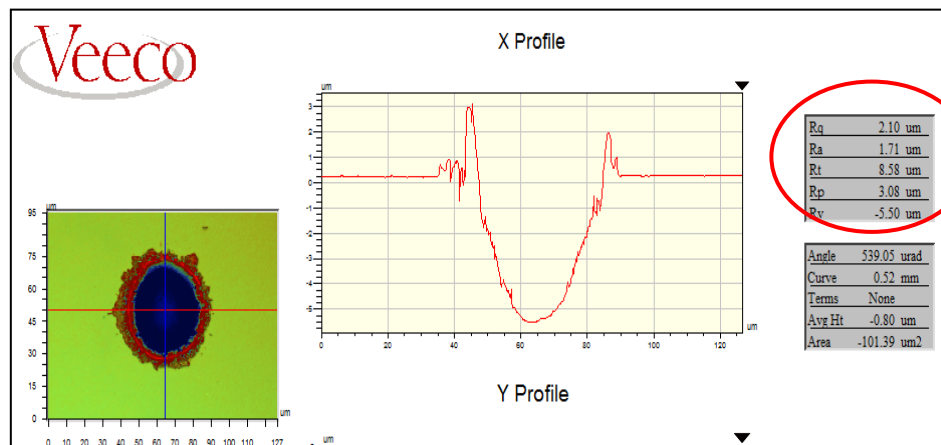


Figura 37: Cráter 10 Hz con restauración de datos, analizado con Interferómetro.

En la *Figura 36* se observa uno de los cráteres generados sobre la muestra de 3Y-TZP bajo condiciones de 10 Hz, 4,41 A y 1 segundo de exposición, sin generar mediante el software Vision una restauración de datos. En cambio, en la *Figura 37* se puede ver el mismo cráter después de haber realizado una restauración de datos. Entre el antes y el después la variación de los parámetros que muestra que calcula el software Vision es mínima, por lo que a partir de ahora se realizará una restauración de datos para poder caracterizar la profundidad en aquellos cráteres que no se alcance a ver por falta de datos.

II. Curvas de Ablación

Después de haber realizado y analizado los resultados, se procede al cálculo de las curvas de ablación para los ensayos de bloque 1, para así determinar cuál es el umbral de ablación para los 3 casos presentes en dicho bloque.

Para el cálculo de la fluencia necesitamos el área del haz láser. Considerando que el haz es perfectamente circular, el área se calculará como:

$$\pi \cdot \frac{d^2}{4} \quad (7)$$

En este caso, d hace referencia al “Spot Size” o tamaño de haz teórico del haz láser. Debido a la difracción inevitable presente en el sistema láser, el tamaño de “spot” o diámetro del haz láser se calcula como [18]

$$SPOT\ SIZE = \frac{4 \cdot M^2 \cdot \lambda \cdot f}{\pi \cdot D} \quad (8)$$

- D es el diámetro del haz láser, el cual podemos suponer de la hoja técnica del láser Explorer One 349. ($D = 0,16\text{ mm}^6$)
- M es el modo espacial característica de cada láser. En el caso del Explorer One $M^2 < 1,3$.
- λ es la longitud de onda en la que emite el láser. En este caso trabajamos en el rango UV con una longitud de onda de 349 nm.
- f es la distancia del plano focal de la lente, siendo esta de 2,5 cm aplicada durante los ensayos realizados en el bloque 1.

Una vez conocidos estos parámetros ya es posible realizar el cálculo del “Spot Size” (S.S de ahora en adelante) sustituyendo los valores anteriores en (8), obteniendo un valor de **$9,026 \cdot 10^{-3}\text{ cm}$** .

Ahora ya es posible calcular el área del haz láser, utilizando la ecuación (7), resultando un valor de **$6,398 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2$** .

⁶ La hoja técnica indica que en la zona en la que se alcanza el máximo de intensidad del haz ($1/e^2$), el haz tiene unas dimensiones en el eje X de 0,17mm y unas dimensiones en el eje Y de 0,15 mm, por lo que para estimar el SPOT SIZE se realiza un promedio considerando un haz perfectamente circular.

1. Bloque 1: Variación de Intensidad de Corriente

1.1. Bloque 1 (a)

En la *Tabla 18* se indican los resultados de fluencia obtenidos según las condiciones utilizadas para el bloque de ensayos 1 (a). Además, se incluye el cálculo de volumen eliminado obtenido mediante el software L-Win.

Tabla 18: Parámetros obtenidos para el cálculo de la curva de ablación en los ensayos del bloque 1 (a).

INTERFERÓMETRO										
Intensidad (A)	Frecuencia (Hz)	Tiempo exposición (s)	Energía por pulso (μ J)	Fluencia (J/cm^2)	Diámetro cráter (μ m)		Profundidad (μ m)		Volumen eliminado	
					Media (μ m)	Desv. Estándar (μ m)	Media (μ m)	Desv. Estándar (μ m)	Media (μ m)	Desv. Estándar (μ m)
4,41	1	1	151,240	2,36	21,563	1,171	1,846	0,091	197,44	28,029
4,25	1	1	141,136	2,21	21,201	0,759	1,644	0,199	177,096	15,327
4	1	1	123,639	1,93	20,787	1,469	1,594	0,135	167,587	21,076
3,75	1	1	108,559	1,70	19,595	0,452	1,564	0,113	157,271	21,954
3,5	1	1	94,578	1,48	19,072	0,645	1,542	0,027	133,668	19,920
3,25	1	1	80,038	1,25	14,621	0,653	1,563	0,194	94,709	15,093
3	1	1	64,619	1,01	14,115	1,151	1,526	0,147	96,539	2,426
2,75	1	1	49,195	0,77	14,094	0,766	1,069	0,054	50,137	11,229
2,5	1	1	35,880	0,56	12,854	1,032	0,778	0,123	45,518	10,361
2,25	1	1	23,799	0,37	11,994	0,221	0,361	0,064	40,861	2,712
2	1	1	12,919	0,20	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,75	1	1	5,058	0,08	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,5	1	1	0,716	0,01	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Una vez obtenidos los datos de fluencia para cada condición, ya se puede graficar la curva de ablación para los ensayos realizados en el bloque 1 (a). En la *Figura 38* se establece la curva de ablación para este bloque de ensayos.

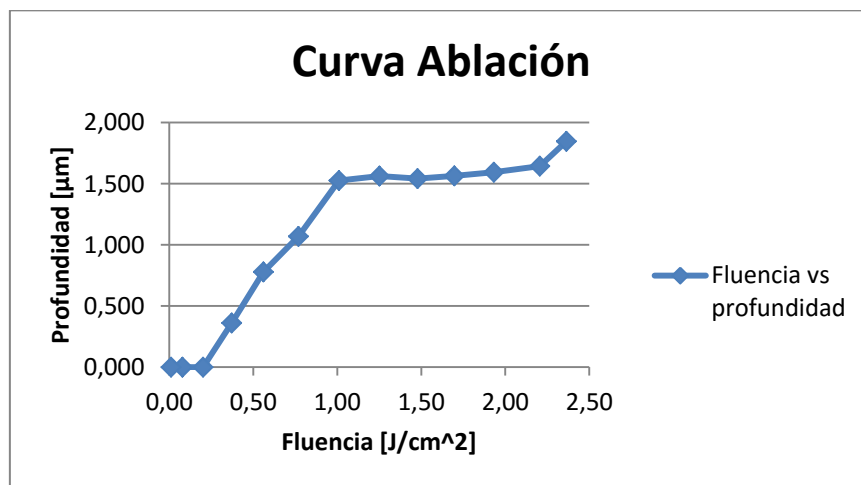


Figura 38: Curva Ablación para los ensayos del Bloque 1 (a).

Se establece que el umbral de ablación (“threshold fluence”) tiene un valor de **0.37 J/cm²**. El comportamiento.

El comportamiento del material durante el fenómeno de ablación se podría resumir en dos tramos. El primer tramo se puede ajustar mediante una recta lineal, que es la que mejor describe su comportamiento, como se puede observar en la *Figura 39*.

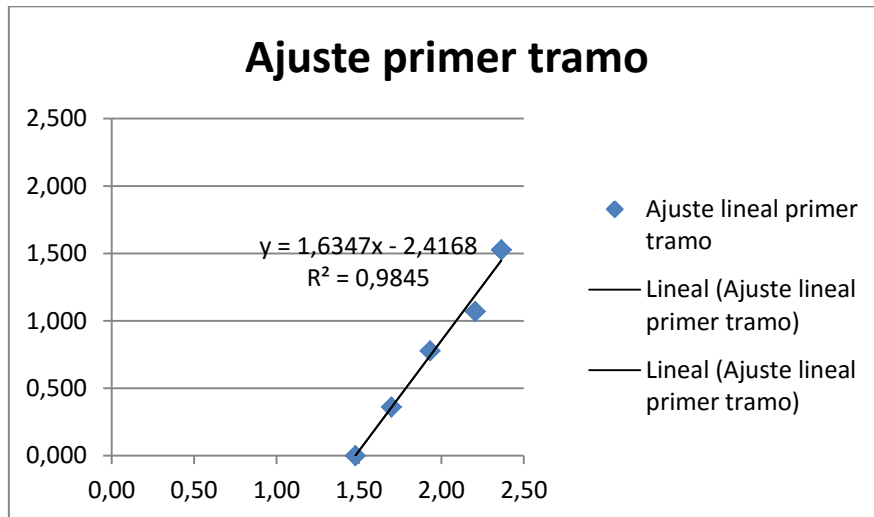


Figura 39: Ajuste Lineal primer tramo de la curva de ablación para el bloque de ensayos 1(a).

A partir de ahí, se genera la formación de un cuello, en el cual se ajuste mejor una recta potencial, como la que se muestra en la *Figura 40*.

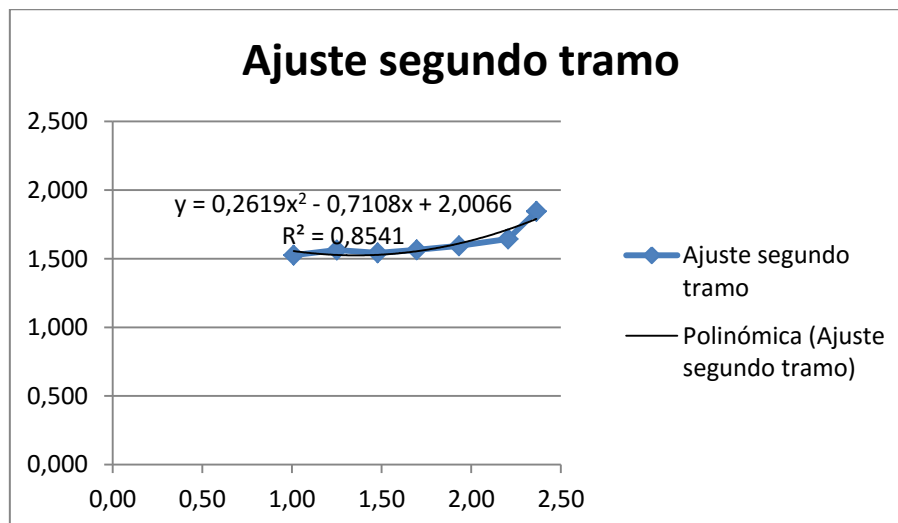


Figura 16: Ajuste lineal del segundo tramo de la curva de ablación correspondiente al bloque de ensayos 1(a),

Además se grafica en la *Figura 41* la curva de ablación pero en este caso mostrando el comportamiento del volumen eliminado en función de la fluencia.

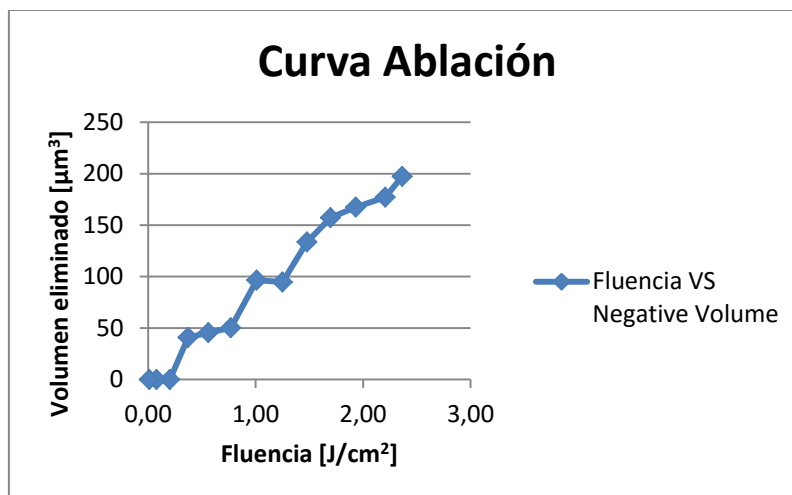


Figura 41: Curva Ablación para los ensayos del Bloque 1 (a)

1.2. Bloque 1 (b) – Bloque (c)

En la *Tabla 19* se indican los resultados de fluencia obtenidos según las condiciones utilizadas para el bloque de ensayos 1 (b). Además, se incluye el cálculo de volumen eliminado obtenido mediante el software L-Win.

Tabla 19: Parámetros obtenidos para el cálculo de la curva de ablación en los ensayos del bloque 1 (b).

INTERFERÓMETRO										
Intensidad (A)	Frecuencia (Hz)	Tiempo exposición (s)	Energía por pulso (μJ)	Fluencia (J/cm^2)	Diámetro cráter (μm)		Profundidad (um)		Volumen eliminado	
					Media (μm)	Desv. Estándar (μm)	Media (μm)	Desv. Estándar(μm)	Media (μm)	Desv. Estándar (μm)
4,41	10	1	142,419	2,23	28,616	0,318	5,795	0,345	1462,82	102,774
4,25	10	1	132,379	2,07	27,328	0,619	5,138	1,265	1183,838	448,746
4	10	1	117,620	1,84	27,510	0,463	5,598	0,942	1277,97	260,054
3,75	10	1	103,658	1,62	26,416	0,674	4,765	0,356	1047,601	236,972
3,5	10	1	90,319	1,41	25,657	0,748	4,630	0,344	943,416	119,650
3,25	10	1	76,840	1,20	24,633	0,479	4,315	0,570	869,773	182,339
3	10	1	61,976	0.97	24,496	0,421	4,124	0,092	763,512	32,117
2,75	10	1	47,677	0.75	23,307	0,132	3,921	0,154	731,213	30,143
2,5	10	1	35,159	0.55	22,884	0,260	3,369	0,597	607,066	38,806
2,25	10	1	23,659	0.37	21,398	0,896	2,062	0,323	353,855	92,429
2	10	1	13,478	0.21	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,75	10	1	5,459	0,09	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,5	10	1	0,797	0,01	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Seguidamente, en la *Tabla 20*, se indican los resultados obtenidos en los ensayos del bloque 1 (c) para la determinación de los parámetros que permiten calcular la curva de ablación.

Tabla 20: Parámetros obtenidos para el cálculo de la curva de ablación en los ensayos del bloque 1 (c).

INTERFERÓMETRO										
Intensidad (A)	Frecuencia (Hz)	Tiempo exposición (s)	Energía por pulso ⁷ (μ J)	Fluencia (J/cm^2)	Diámetro cráter (μm)		Profundidad (μm)		Volumen eliminado	
					Media (μm)	Desv. Estándar (μm)	Media (μm)	Desv. Estándar (μm)	Media (μm)	Desv. Estándar (μm)
4,41	1	10	151,468	2,37	31,818	0,352	6,112	0,248	2091,496	50,399
4,25	1	10	140,829	2,20	32,051	0,516	5,931	0,312	1979,009	37,837
4	1	10	123,709	1,93	30,485	0,496	5,916	0,182	1857,252	16,707
3,75	1	10	108,639	1,70	29,882	0,722	5,427	0,446	1719,373	60,608
3,5	1	10	94,840	1,48	28,880	0,309	5,359	0,384	1520,843	12,848
3,25	1	10	80,428	1,26	27,543	0,778	4,907	0,181	1356,946	61,930
3	1	10	64,868	1,01	26,816	0,509	4,727	0,250	1161,39	47,439
2,75	1	10	49,138	0,77	26,131	0,431	3,323	0,287	894,281	29,108
2,5	1	10	35,477	0,55	24,991	0,293	2,369	0,142	612,579	8,197
2,25	1	10	23,659	0,37	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	1	10	12,979	0,20	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,75	1	10	4,939	0,08	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,5	1	10	0,743	0,01	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Para comparar el efecto de la ablación en muestras ensayadas con 10 pulsos, la primera sometida a 10 pulsos en un segundo (bloque 1 b), y la segunda sometida a 10 pulsos en 10 segundos (bloque 1 c), se grafica la curva de ablación de ambas muestras, presente en la Figura 42.

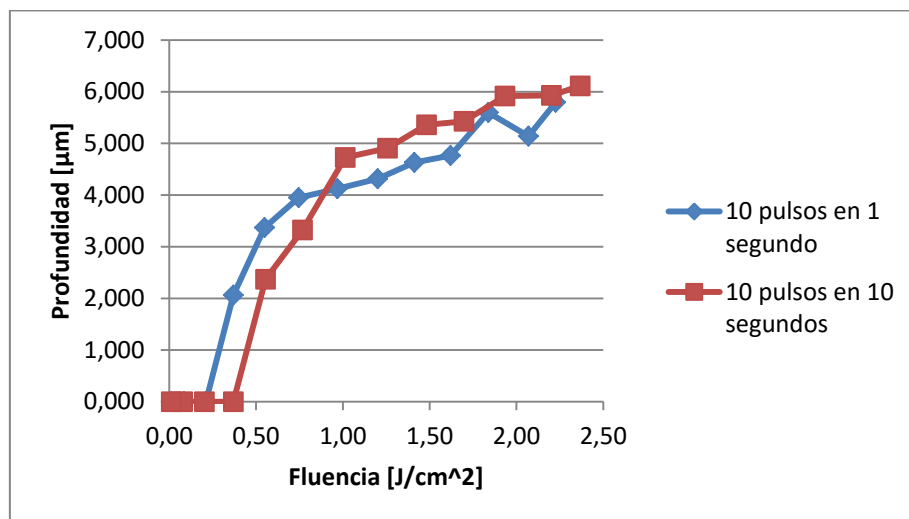


Figura 42: Curva Ablación comparativa para las muestras sometidas a 10 pulsos.

⁷ La energía por pulso en este caso se ha determinado en base a una media de la energía presente en cada uno de los 10 pulsos aplicados sobre la muestra, la cual se monitoriza en el software L-Win.

Los ensayos del bloque 1 (b), es decir, muestras sometidas a 10 pulsos en 1 segundo aplicando una intensidad de corriente variable, presentan un umbral de fluencia de **0,37 J/cm²**, mientras que los ensayos del bloque 1 (c), es decir, muestras sometidas a 10 pulsos en 10 segundos aplicando una intensidad de corriente variable, presentan un umbral de fluencia de **0,55 J/cm²**.

Esta diferencia entre diferentes muestras que han sido sometidas al mismo número de pulsos radica en el espacio temporal en el que se han llevado a cabo estos pulsos. Las muestras ensayadas con 10 pulsos en un espacio temporal de 1 segundo presentan un umbral de fluencia menor debido a que el tiempo que existe entre la aplicación de cada pulso es mucho menor que en el caso en que las muestras están sometidas a 10 pulsos en 10 segundos, ya que en el primer caso no se deja enfriar el material el tiempo suficiente entre pulso y pulso, generando así un daño superficial mayor, y permitiendo visualizar cráteres a intensidades de corriente más bajas.

El mismo fenómeno ocurre si se analiza la curva de ablación, pero graficando la fluencia en función del volumen eliminado, como se puede observar en la *Figura 43*.

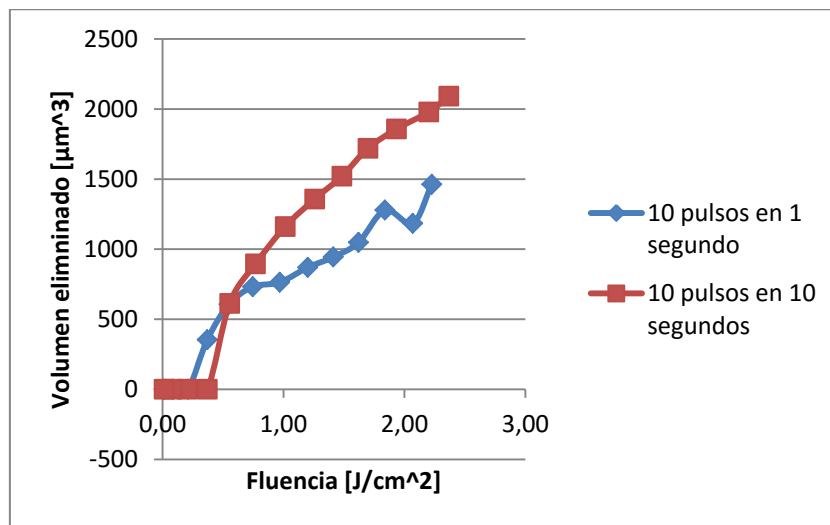


Figura 43: Curva Ablación comparativa para las muestras sometidas a 10 pulsos.

Para el caso de las muestras sometidas a 10 pulsos variando la intensidad de corriente, se aprecia que el mejor ajuste para las curvas de ablación es un ajuste logarítmico.

Se muestra un ejemplo en la siguiente curva de ablación (*Figura 44* y *Figura 45*), donde se realizan un ajuste logarítmico sobre la curva que grafica la fluencia en función de la profundidad, y también de la curva que grafica la fluencia en función del volumen eliminado respectivamente.

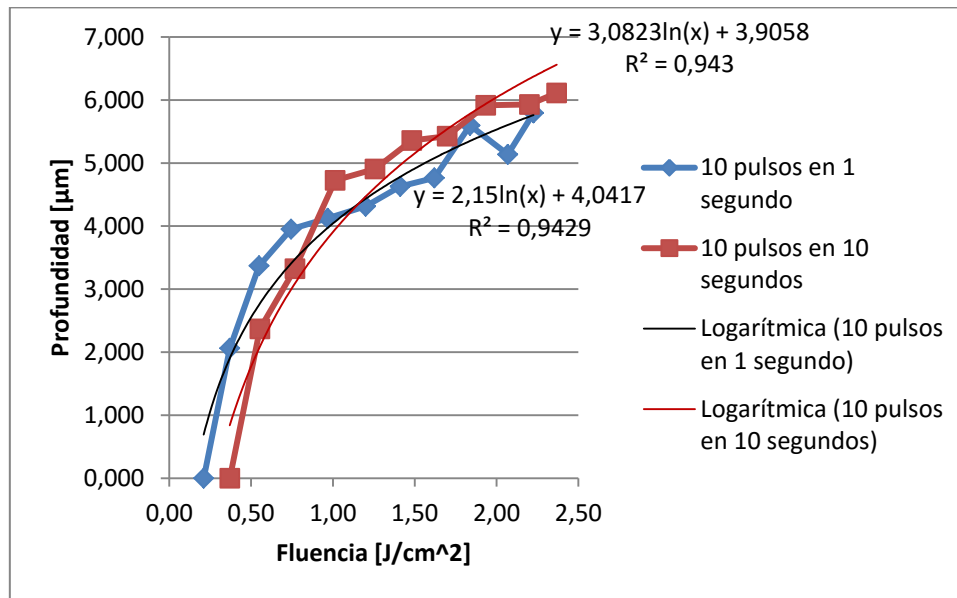


Figura 44: Curva Ablación con ajuste logarítmico para muestras sometidas a 10 pulsos.

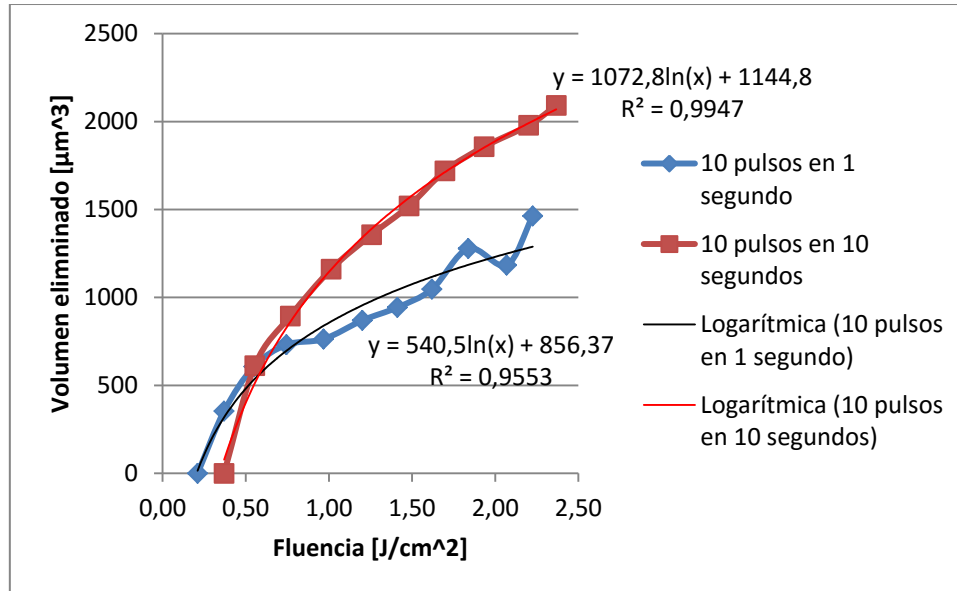


Figura 45: Curva Ablación con ajuste logarítmico para muestras sometidas a 10 pulsos.

III. Sesión SEM/EDX

Para la sesión SEM/EDX se preparan las siguientes muestras para su posterior análisis:

- Muestra 1: “Cross-Section” con todos los cráteres realizados a 1 kHz, 4’32 A y 120 segundos de exposición. (120μJ)
- Muestra 2: Cráteres realizados con intensidad de corriente variable (2’5A – 4’41A), 1 Hz y 60 segundos de exposición.

(a) Muestra 1: Sección Transversal

En la *Figura 46* se observan los cráteres inducidos en la *Muestra 1*.

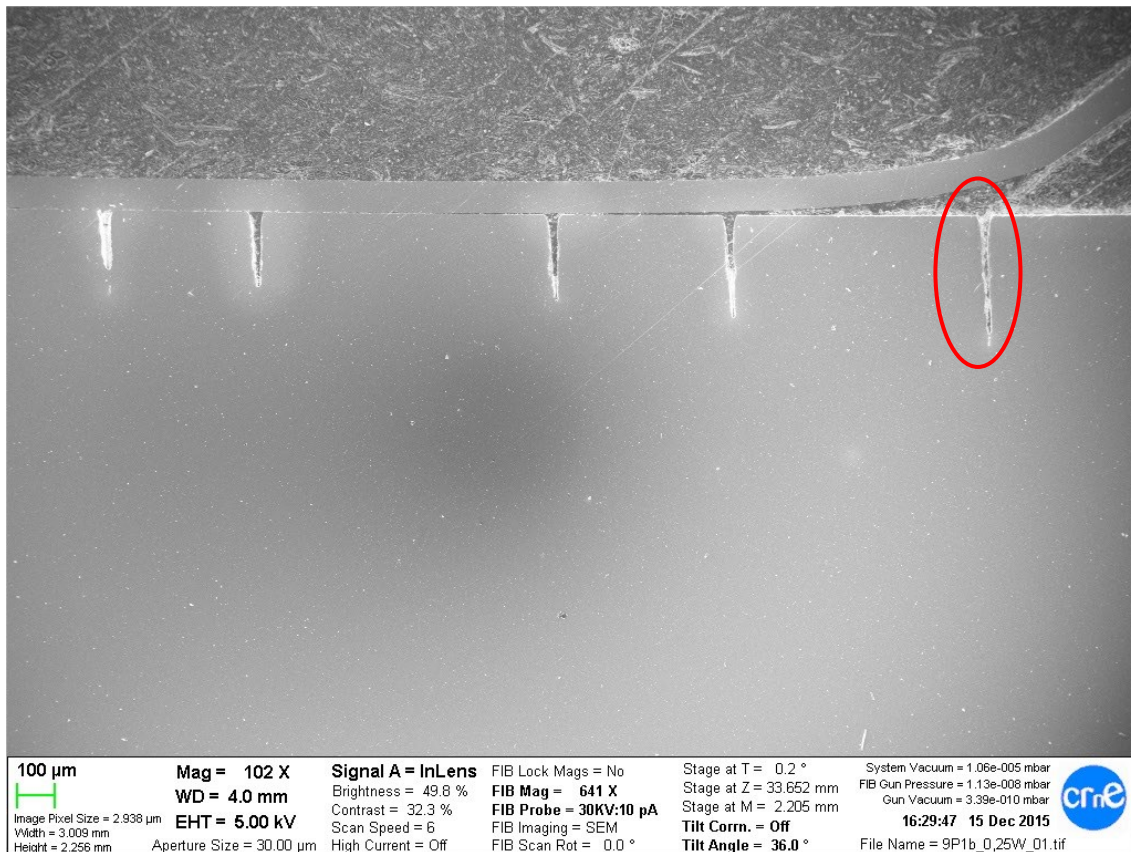


Figura 46: Cráteres de la muestra ensayada de sección transversal (SEM).

Aunque los cráteres se han realizado bajo las mismas condiciones, las profundidades de estos son notablemente diferentes. Con la ayuda del software de procesamiento de imagen se establece que la profundidad del cráter señalado en la *Figura 46* es de 322,970 μm, con un diámetro de 43,33μm aproximadamente.

Esto se debe a que durante la realización de los experimentos, la muestra no es perfectamente plano paralela a la lente. Además, el pulido de la baquelita y la muestra para llegar a ver los cráteres de manera transversal arrastra el error anteriormente comentado, haciendo que se alcance a ver primero el cráter más cercano al borde del disco cortado, impidiendo apreciar la profundidad real del resto.

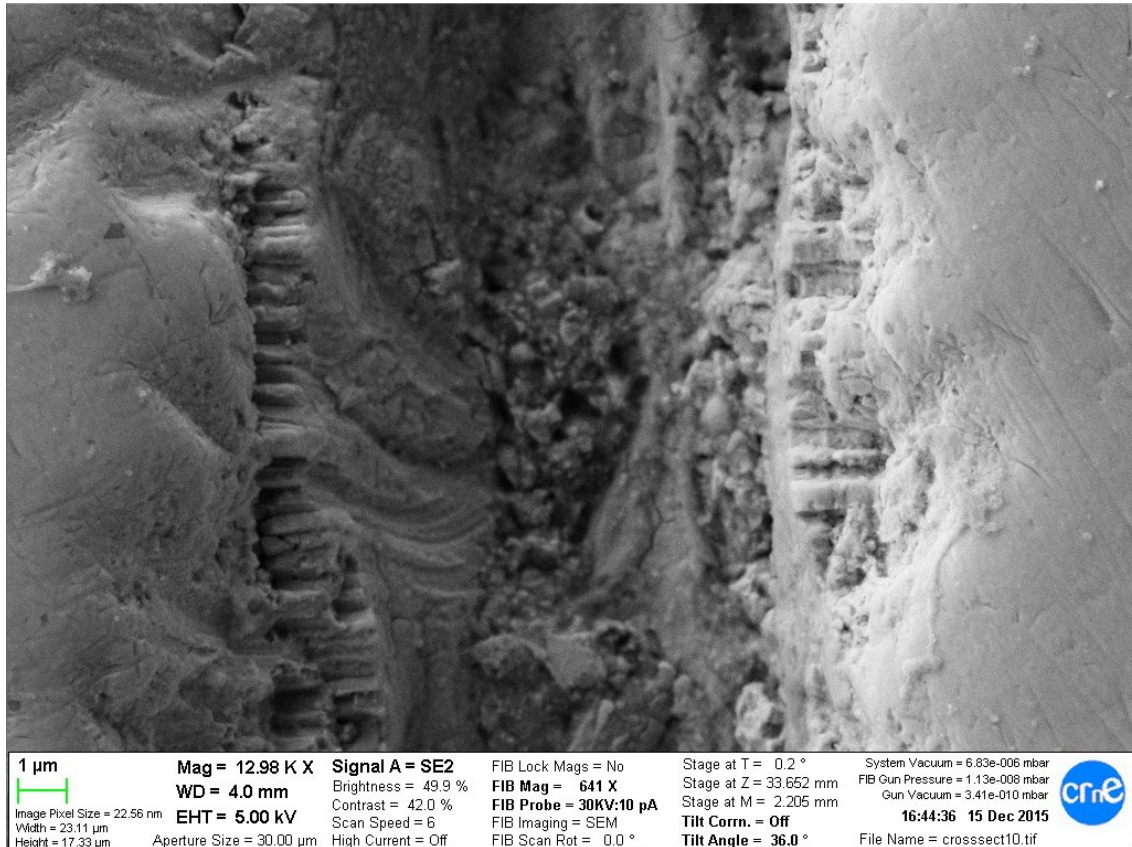


Figura 47: Interior del cráter en la muestra "Cross-Section" (SEM).

En la *Figura 47* se observa el interior el cráter más escorado a la derecha de la *Figura X*. En ella se ve como los granos tienen un crecimiento columnar en las paredes interiores del cráter. Este fenómeno ocurre debido al gradiente de temperaturas que sufren las paredes de dicho cráter, y es comparable al crecimiento de grano durante la colada de metales, o la soldadura de los mismos, apreciable en la *Figura X*.

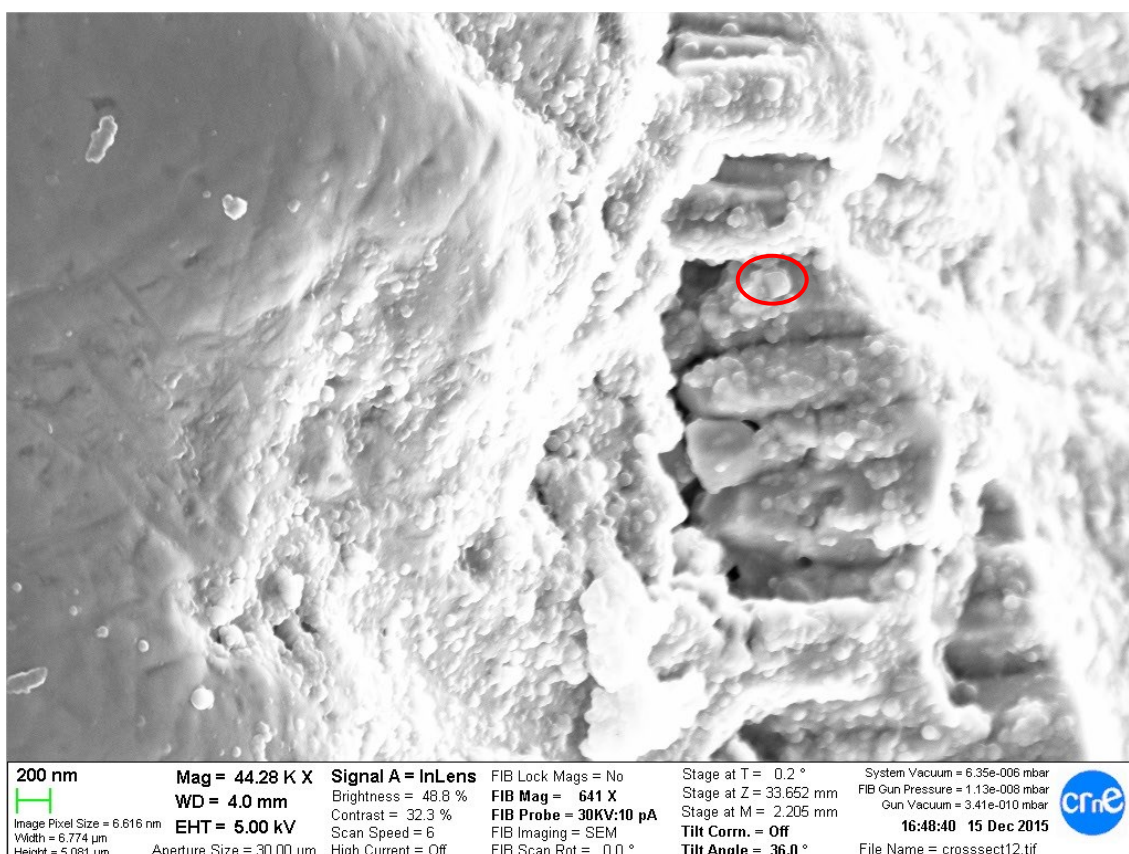


Figura 48: Interior del cráter de la muestra "Cross-Section" (SEM).

En la *Figura 48* se puede ver mismo interior del cráter mostrado en la *Figura X*, pero esta vez utilizando una señal distinta (señal recibida según el tipo de electrones) durante el análisis SEM. Aquí se intuyen unas bolas pequeñas blancas, señas en la *Figura X*, las cuales no se pueden atisbar que es a primera vista. Requerirá de un análisis espectrográfico para definir su naturaleza.

Finalmente, con la ayuda de la técnica SEM se intenta encontrar una zona afectada por el calor (“Heat Affected Zone” o HAZ) como las que se han descrito en el apartado de Interacción Material-Láser, para corroborar si la teoría se corresponde con lo que en realidad le ocurre al material.

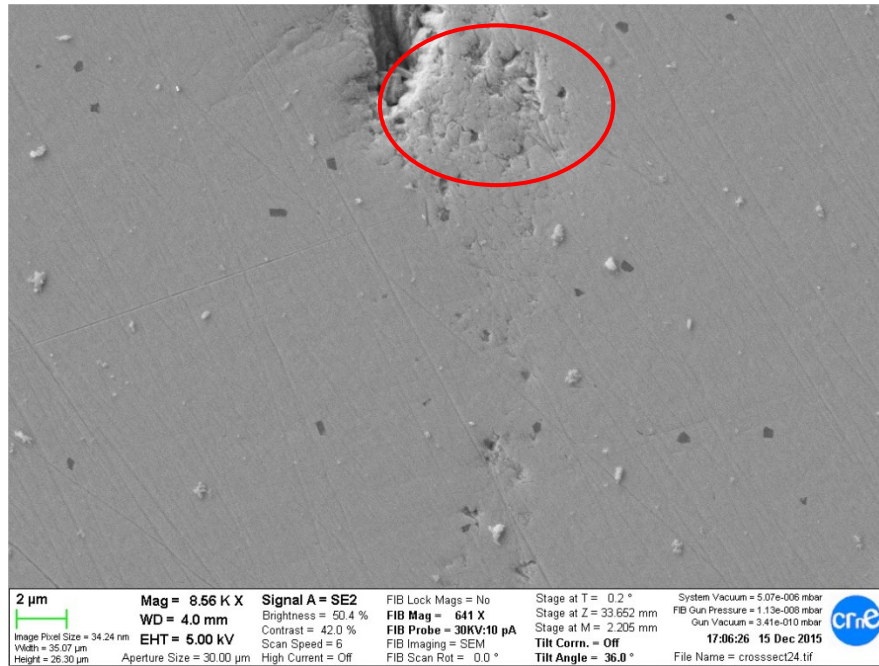


Figura 49: (a) Zona afectada por el calor (SEM)

En la Figura 49 observamos la punta de uno de los cráteres formados en la muestra “Cross-Section”. En la zona de alrededor se intuye una zona afectada por el calor, comúnmente conocida en inglés como HAZ (“Heat Affected Zone”), de unos 16 μm de largo, continuando con la trayectoria de cráter. Al efectuar un zoom sobre esta zona (Figura 50) se aprecia el microagrietamiento y los posibles cambios microestructurales en el material, los cuales pueden repercutir en las propiedades físicas y mecánicas del material.

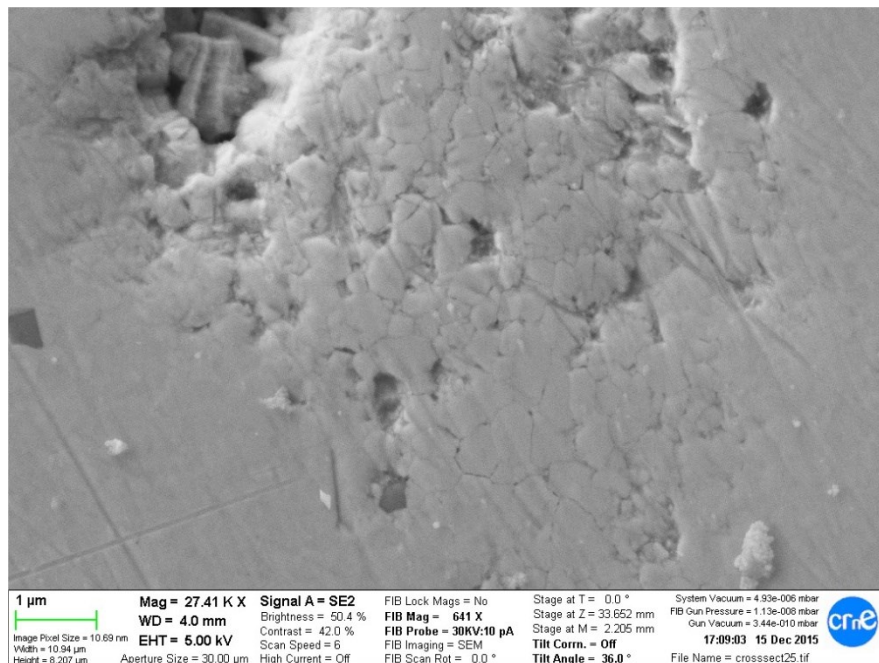


Figura 50: Zoom en la zona afectada por el calor (SEM).

(b) Muestra 2: Intensidad variable, 1 Hz y 60 segundos.

En este caso se analizan las muestras mediante la técnica SEM desde una vista aérea para comprobar la geometría del cráter y los cambios que se puedan dar a nivel superficial en la zona circundante al cráter. Únicamente se tomaron imágenes de los cráteres inducidos con una intensidad de corriente de 3, 3'5 y 4'41 A, todos ellos producidos con una frecuencia de pulsos de 1 Hz y un tiempo de exposición de la muestra de 60 segundos.

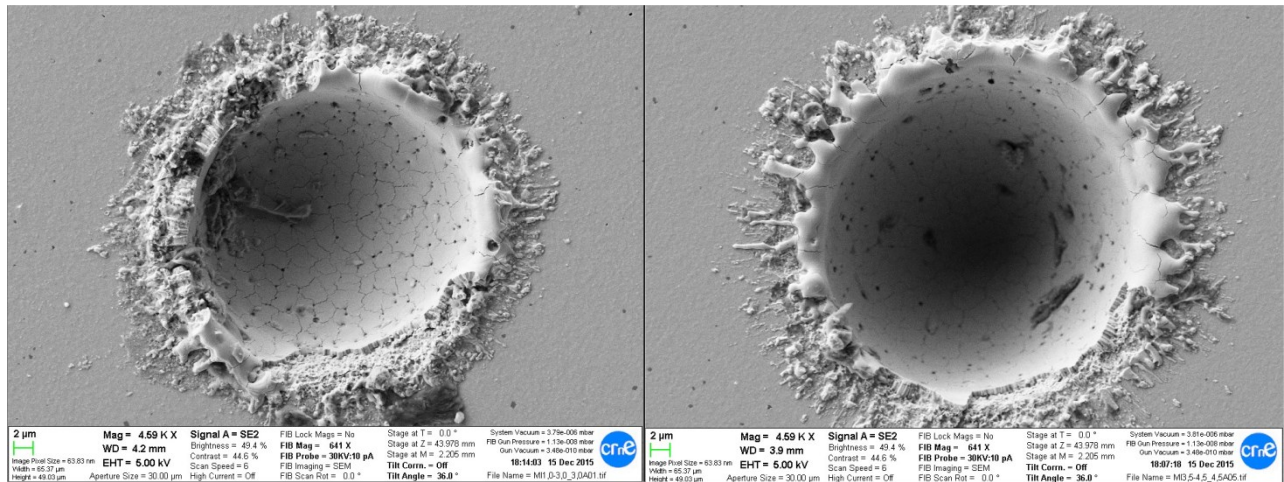


Figura 51: Cráteres inducidos en muestra 2. El primer cráter es el resultado de aplicar 3 A, mientras que el segundo es el resultado de aplicar 4,41 A (SEM)

En la *Figura 51* se aprecian los cráteres inducidos a diferentes intensidades de corriente, manteniendo la frecuencia y el tiempo de exposición constantes. Se intuye mediante las imágenes que a medida que la intensidad de corriente disminuye, se alcanza a ver mejor la punta del cráter.

En todos ellos se aprecia un aro de material redepositado alrededor de la superficie del cráter, además de microgrietas en todo el interior del cráter. Este material redepositado puede deberse al reflujo del material fundido durante el proceso de interacción entre el haz y el material, debido al calor generado.

Para ver en más detalle el comportamiento superficial del material en las zonas circundantes al cráter, se toma una imagen ampliada para esa zona. (*Figura 52*)

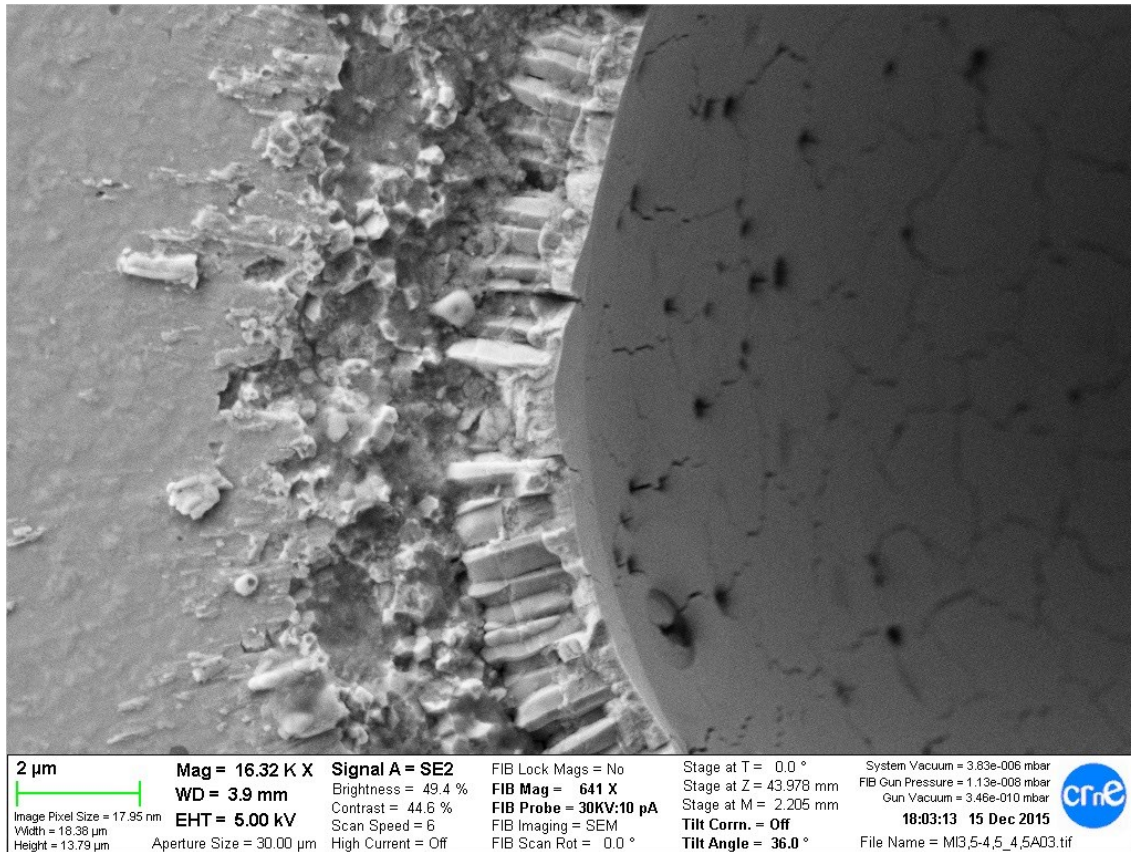


Figura 52: Cráter 4A. (SEM)

En la imagen anterior se puede observar en mejor medida los granos columnares generados en el interior del cráter, próximos a las paredes interiores. Además, en la zona inmediatamente próxima a las paredes del cráter, los granos presentan una forma equiaxial.

La zona columnar tiene granos alargados, orientados en una dirección cristalográfica particular. Conforme el calor se extrae del material fundido que es expulsado del cráter, los granos de la zona más fría crecen en dirección opuesta al flujo de calor, es decir, en dirección al gradiente de temperaturas.

Por otro lado, si las condiciones de nucleación y crecimiento en el material fundido durante la solidificación del mismo son tales que los cristales pueden crecer por igual en todas las direcciones, se obtendrán granos equiaxiales.

(c) EDX (Energy Dispersion X-Ray)

Durante la sesión de SEM se aplica además la técnica de espectroscopia dispersiva de rayos X, para así realizar un análisis espectrográfico de una zona determinada en el cráter de la muestra, concretamente para la misma muestra “Cross-Section” analizada mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM).

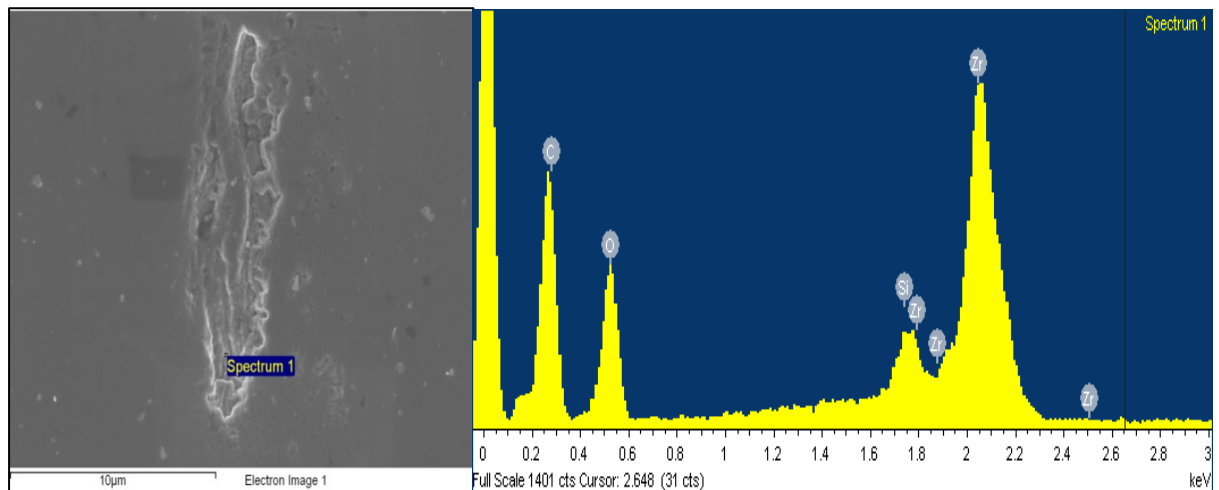


Figura 53: Análisis espectrográfico en la punta del cráter.

El primer análisis espectrográfico se realiza en la punta del cráter, como se aprecia en la *Figura 53*. Dicho análisis nos indica los elementos presentes en esa zona, que son:

- Oxígeno (O) y Zircon (Zr): Debido al propio material de la muestra (ZrO_2)
- Oxígeno (O) y Silicio (Si): Debido a la Silica (SiO_2) utilizada como medio de pulido durante la etapa de preparación de muestras. Son las pequeñas bolas blancas que se observan en la imagen tomada por SEM de la *Figura 48*.

Por último, se vuelve a realizar un análisis espectrográfico en el interior del cráter, concretamente en la zona superior (*Figura 54*), obteniendo los mismos resultados que en el análisis anterior.

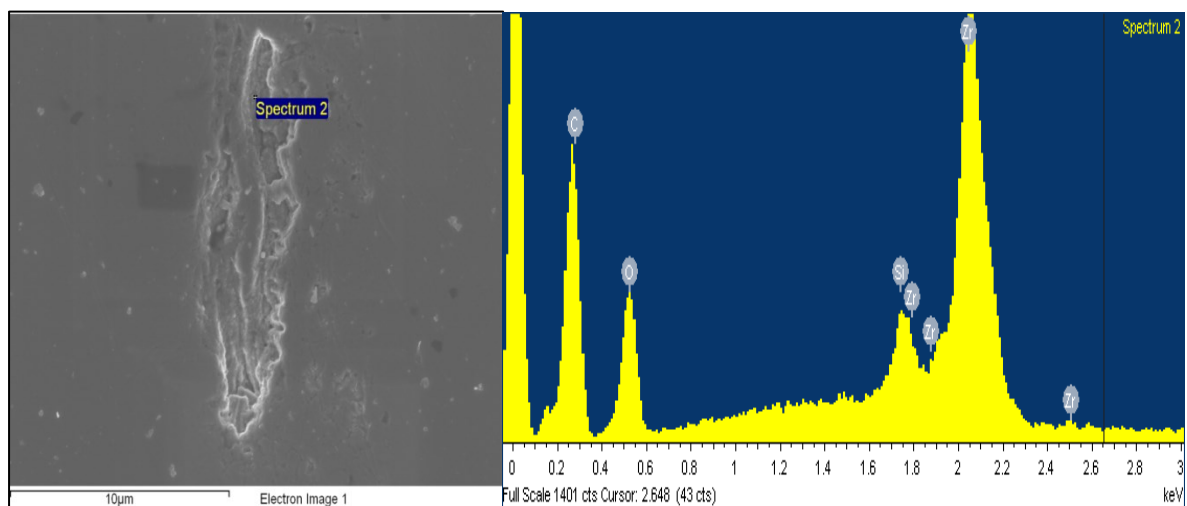


Figura X: Análisis espectrográfico en la zona interna del cráter.

COSTE ECONÓMICO E IMPACTO AMBIENTAL

I. Coste económico

El coste económico se desglosa en tres partes, que son las siguientes:

1. Coste de la preparación de las muestras

En la *Tabla 21* se recoge el total de costes implícitos en la preparación de las muestras 3Y-TZP.

Tabla 21: Costes para la preparación de muestras

Producto	Cantidad	Precio Unitario	Precio Total
Polvos 3Y-TZP <i>Tosoh</i>	80 g	0,12 €/g	9,60 €
Sesiones Sinterizado	20 h ⁸	20 €/h	400 €
Sesiones Cortadora	10 h	10 €/h	100 €
Sesiones Pulidora	15 h	10 €/h	150 €
Pasta de diamante <i>Amplex Superabrasives 30μ</i>	0,5 L	110 €/L	55 €
Pasta de diamante <i>Amplex Superabrasives 6μ</i>	0,5 L	110 €/L	55 €
Pasta de diamante <i>Amplex Superabrasives 6μ</i>	0,5 L	110 €/L	55 €
Suspensión coloidal Sílica	0,5 L	120 €/L	60 €
Total preparación muestras			884,60 €

2. Costes de la realización de ensayos y análisis

En la *Tabla 22* se recogen los costes que han supuesto la realización de los ensayos con el equipo láser y los costes propios de los análisis de los resultados.

Tabla 22: Costes de los ensayos y el análisis de los resultados

Ensayo / Análisis	Cantidad	Precio Unitario	Precio Total
Ensayos Láser	20 h	10 €/h	200 €
Microscopio Confocal	20 h	30 €/h	600 €
Interferómetro	15 h	50 €/h	750 €
Veeco Vision	30 h	10 €/h	300 €
SEM/EDX	3 h	70 €/h	210 €
Total Ensayos/Análisis			2.060,00 €

⁸ Cada sesión de sinterizado consta de 10 horas. A lo largo del proyecto se realizan 2 sesiones.

3. Costes personal

Finalmente, en la *Tabla 24* se desglosa el coste del personal involucrado en la realización de este proyecto.

Tabla 24: Coste del personal involucrado en el proyecto

Personal	Cantidad	Precio Unitario	Precio Total
Tutor de proyecto	20	15,5 €/h ⁹	310 €
Doctorando	250	9 €/h	2.250 €
Técnico laboratorio	5	50 €/h	250 €
Proyectista	650	8 €/h	5.200
Total Personal			8.010 €

4. Costes totales

El cálculo de los costes totales se realiza mediante la suma de los costes desglosados anteriormente, obteniendo un coste económico total del proyecto que se indica en la *Tabla 25*.

Tabla 25: Costes totales del proyecto

	Precio Total
Preparación de muestras	884,60 €
Ensayos / Análisis	2.060 €
Personal	8.010 €
Total Proyecto	10.954,60 €

⁹ El sueldo del la tutor asignado para este proyecto se ha extraído del XIII convenio colectivo para los centros de educación universitaria e investigación, publicado en el BOE.

II. Impacto ambiental

Este proyecto tiene dos aspectos relacionados con el impacto ambiental.

El primero de ellos tiene que ver con el uso del láser y su impacto en la salud. Es importante establecer un estándar de seguridad durante el uso del láser para evitar accidentes que afecten en la salud del usuario o de las personas circundantes, como podría ser el contacto directo o mediante una reflexión del haz láser con los ojos. Las zonas en donde se utilicen láseres deberían estar claramente señalizadas y, a ser posible, deberían poseer una señal indicando cuando el láser está en funcionamiento. Además, es muy importante el uso de una protección ocular durante la utilización del sistema láser para evitar el contacto directo del haz con los ojos. Por lo tanto, es conveniente el uso de gafas con filtros adecuados según la longitud de onda característica del haz láser, siendo en este caso gafas con filtros para la radiación UV. Por eso, en el anexo se adjunta una hoja de seguridad establecida para el uso del láser y redactada a lo largo de todo el proyecto.

El segundo aspecto está relacionado con el impacto ambiental que genera la preparación de muestras y el análisis de los ensayos.

Cada barra de circonita se sinteriza durante 10 horas aproximadamente, provocando un aumento de la temperatura local de la zona donde está situada el horno. Además, es necesario el uso de un aspirador de aire eléctrico para eliminar los gases tóxicos que se generan durante la rampa de sinterizado, que tienen que ver con la eliminación de los aglutinantes presentes en los polvos de circonita dopada con itria y que pueden ser perjudiciales para la salud.

Es importante remarcar que durante todo el proceso de preparación de muestras no se generan residuos, a excepción de la suspensión de diamante utilizada durante el pulido de muestras.

CONCLUSIONES

Este Proyecto de Final de Grado pretende constituir un punto de partida para la investigación acerca de la influencia del tratamiento láser UV sobre la superficie de muestras 3Y-TZP.

La principal conclusión que se puede extraer es que se puede generar un patrón de daño superficial con el uso de pulsos láser, utilizando energía ultravioleta, reproducible en todas las muestra de circona dopada con itria. Dicho daño superficial se identifica como cráteres superficiales, característicos por su diámetro y profundidad, siempre en el orden de los micrómetros. Como norma general se constituye que a mayor energía por pulso se logra eliminar una mayor cantidad de material, generando así cráteres más profundos, siempre que se mantenga fijo el número de pulsos aplicado.

En el ámbito más específico y analizando los resultados obtenidos en los diferentes ensayos, se obtienen las siguientes conclusiones:

- Del **primer bloque de ensayos** se puede extraer que la irradiación de una cantidad de energía láser determinada en un corto espacio de tiempo genera más daño superficial que la misma cantidad de energía irradiada durante un espacio de tiempo más largo. Las curvas de ablación permiten predecir de una manera cualitativa el comportamiento del material en frente de la irradiación láser, gracias al establecimiento de un umbral de fluencia, el cual da una idea de la resistencia del material a la fluencia láser.
- El **segundo bloque de ensayos** ha dejado en evidencia el hecho de que, al aplicar un mayor número de pulsos manteniendo la intensidad de corriente fija, la profundidad de los cráteres inducidos en la muestra también es mayor.
- La **sesión de SEM/EDX** realizada ha facilitado el estudio y comprensión de los cambios microestructurales de las muestras de 3Y-TZP. La redeposición de material fundido en los bordes de la superficie del cráter ha estado presente en todos los análisis realizados a lo largo de este Proyecto. Además, se cree que el la manera de solidificar y recrystalizar que tienen las paredes del cráter es muy similar a la que tienen los metales en el proceso de colada.

Finalmente, tras haber realizado todos los ensayos, queda patente la dificultad de realizar un correcto montaje óptico. Por ello, es importante asegurar siempre un montaje óptico perfecto para obtener unos resultados fiables y reproducibles.

AGRADECIMIENTOS

Después de haber dedicado prácticamente nueve meses a la investigación y conclusión de este proyecto de final de grado, me gustaría dedicar unas palabras a las personas que me han guiado y apoyado durante toda esta etapa.

En primer lugar quiero mencionar a las dos personas que han formado parte de mí día a día durante el transcurso de este proyecto, Emilio Jiménez Piqué, profesor del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, y Erica Roitero, doctorante sobre un tema similar al que trato en este proyecto. Ellos me han ayudado a lo largo de toda esta etapa, guiándome en todo momento y corrigiéndome los errores, especialmente a Erica, ya que me ha enseñado todo acerca del tema en cuestión, haciendo que cada día de trabajo resultará más gratificante gracias a su paciencia y conocimientos.

No quiero olvidarme de todas aquellas personas que han formado parte de este proyecto de manera directa o indirecta, como técnicos de laboratorio o integrantes del CRnE, los cuales han facilitado en gran medida el desempeño de mi labor.

Finalmente, me gustaría agradecer a los familiares y amigos que se han visto involucrados en este proyecto, los cuales me han brindado su apoyo para continuar adelante.

BIBLIOGRAFÍA Y WEBGRAFÍA

- [1] Cambridge Engineering Selector, *Science Materials Software*
- [2] CHEVALIER, J. «What future for zirconia as a biomaterial?», *Biomaterials*, vol.27, nº 4, pp.535-43, 2004
- [3] CHEVALIER, J. ; GREMILLARD, L. ; VIRKAR, A.; CLARKE, D. «The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and future trends». *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, vol. 92, pp. 1901-1920.
- [4] LUGUI, V.; SERGO, V. «Low temperatura degradation –aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry». *Dental Materials*, 2010, vol. 26, pp. 807-820.
- [5] HANNINK, RHJ.; KELLY, PM.; MUDDLE, BC. «Transformation toughening in zirconia-containing ceramics». 2000, vol. 83, pp. 461-87.
- [6] DENRY, I; KELLY, J.; «State of the art of zirconia for dental aplications». *Dental Materials*, 2008, vol. 24, nº 3, pp. 209-307.
- [7] LANGE, F.F. «Transformation Toughening. Size effects Associated with the Thermodynamics of Constrained transformations». *J.Mater*, 1982, pp. 225-34.
- [8] DENRY, I; KELLY, J. «Stabilized Zircona as a structural ceramic: An overview». *Dental Materials*, 2007, vol.24, nº3, pp. 289-298.
- [9] SCHMAUDER S.; SCHUBERT S. «Significance of internal stresses for the martensitic transformation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals during degradation». *J Am Ceram Soc*, 1986, vol.68, pp. 534-40.
- [10] JOHNSON, WA.; MEHL, RF. «Reaction kinetics in processes of nucleation and growth». *Trans Am Inst Min Metall Pet Eng*, 1939, vol. 135, pp. 416-41.
- [11] CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L.; DEVILLE, S. «Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants». *Annu: Rev. Mater. Res.*, 2007, vol. 37, nº1, pp. 1-32.
- [12] FABRIS S.; PAXTON A.; FINNIS MW. «A stabilisation mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only». *Acta Mater*, 2002, vol. 50, pp. 5171-8.

- [13] PICONI, C.; MACCAURO, G. «Zirconia as a ceramic biomaterial». *Biomaterials*, 1999, vol.20, nº1, pp. 1-25.
- [14] ISO standard 13356:2008 (revision of a previous version of 1997).
- [15] Tsukuma K., «Mechanical Properties and termal stability of CeO₂ containing tetragonal zirconia polycrystals by annealing in water». *American Ceramic Society*, 1986, vol.65, pp. 1386-1389.
- [16] HEUSSENER, K-H; CLAUSSEN N. «Strengthening of ceria-doped tetragonal zirconia polycrystals by reduction –induced phase transformation». *Journal American Ceramic Society*, 1989, vol.72, pp. 1944-6.
- [17] GREGSON, V. «Laser Material Processing». *Holland Publishing Company*, 1984.
- [18] BAÜERLER, D. «Laser Processing and Chemistry». *Springer-Verlag: Heidelberg*. Germany, 2000.
- [19] BROWN, M.; ARNOL, C. «Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification». *Springer Series in Materials Science*, 2010, vol.135, pp. 91-120.
- [20] *Refractiveindex.info* [en línea] *Refractive index database*. <<http://refractiveindex.info/?shelf=other&book=ZrO2-Y2O3&page=Wood>>
- [21] *University of Antwerp, PLASMANT, Laser induced Plasma «What happens when a laser interacts with a solid surface and what are the applications.»* [en línea] <<https://www.uantwerpen.be/en/rg/plasmant/research/research-topics/laser-induced-plasma/>>
- [22] JIMENEZ, E. «Propiedades Ópticas de los Materiales». *Propiedades Físicas de los Materiales*: UPC, 2015.
- [23] TOULEMONDE, M; UNAMUNO, S.; HEDDACHE, R.; LAMPERT, M.O.; HAGEALI, M.; SIFFERT, P. «Appl. Phys. AMater. Sci. Process». 1985, 36(1), vol. 31.
- [24] DANIEL, C.; AMSTRONG, B.; HOWE ET AL., J. «Controlled Evolution of Morphology and Microestructure in Laser Interference-Structured Zirconia». *Journal of the ceramic society*, 2008, vol. 91, pp. 2138-2142.

- [25] CHUIE, WAN; YOSHINOBU, MOTOHASHI; TAIJU, SHIBATA; SHINICHI, BABA; MASAHIRO, ISHIHARA ; TAIJI, HOSHIYA. «Thermal Conductivity of Superplastically Deformed 3Y-TZP» *Materials Transactions*, 2002, vol. 43, nº 10, pp. 2473-79.
- [26] *DPSS Lasers, Light Sources*. [en línea]
<http://www.openoptogenetics.org/index.php?title=DPSS_Lasers>
- [27] *Diode Pumped Lasers: Performance, Reliability and Enhance Applications*. [en línea]
<<http://www.photonics.com/EDU/Handbook.aspx?AID=25160>>
- [28] *Microscopio Láser Confocal*. [en línea]
<<http://iie.fing.edu.uy/investigacion/grupos/gti/timag/trabajos/2007/proteus/confocal.html>>
- [30] *Elementos Ópticos, Interferometría*.
<http://www.fisicanet.com.ar/monografias/monograficos3/es30_holografia.php>
- [31] *Surface Science Western, SEM/EDX* [en línea]
<<http://www.surfacesciencwestern.com/analytical-services/scanning-electron-microscopy-coupled-with-energy-dispersive-x-ray-semedx-spectroscopy/>>
- [32] “Gaussian Beam”. A: *Wikipedia*. [en línea]. Actualización continua.
<https://en.wikipedia.org/wiki/Gaussian_beam>
- [33] “Gaussian Beam Optics”. [PDF en línea] <vimellesgriot.com>
<<http://nic.ucsf.edu/blog/wp-content/uploads/2014/06/Gaussian-Beam-Optics.pdf>>
- [34] *N-BK7 Plano-Concave Lens, 12.7 mm Diameter, -100 mm EFL, 430-700nm*. [en línea]
<<http://search.newport.com/?x2=sku&q2=KPC016AR.14>>
- [35] *Focus Lens, Epilog Laser*. [en línea]
<<http://support.epiloglaser.com/article/8205/42831/focus-lens-101>>
- [36] *Advanced Ceramics: Zirconia Powders*. [en línea] <<http://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders>>
- [37] Proceso de fabricación de una corona dental: *Laboratorio Catadent S.L.L.*
- [38] *Cold Isostatic Pressing for ceramic powders* [en línea]
<http://thelibraryofmanufacturing.com/alt_powder_processes.html>